

Corresponding to US 6416888 B1 and US 6635365 B2

Family list

10 family members for: CN1294834

Derived from 7 applications

[Back to CN1294834](#)

- 1 **Organic electroluminescent device and method of manufacture thereof**
Inventor: HISAYUKI KAWAMURA (JP); HIROAKI NAKAMURA (JP); (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP)
EC: H01L51/50J; H01L51/50J2; (+2) **IPC:** H01L51/50; H01L51/52; H01L51/50 (+4)
Publication info: CN1294834 A - 2001-05-09
CN100382354C - 2008-04-16
- 2 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI (JP); NAKAMURA HIROAKI (JP); (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP)
EC: H01L51/50J; H01L51/50J2; (+2) **IPC:** H01L51/50; H01L51/52; H01L51/50 (+4)
Publication info: EP1083776 A1 - 2001-03-14
EP1083776 A4 - 2003-10-15
- 3 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI; NAKAMURA HIROAKI; (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
EC: **IPC:** C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10 (+11)
Publication info: JP2000235893 A - 2000-08-29
- 4 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ITS MANUFACTURE**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI; NAKAMURA HIROAKI; (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO
EC: **IPC:** H05B33/26; C23C14/06; C23C14/22 (+14)
Publication info: JP2000306681 A - 2000-11-02
- 5 **Organic electroluminescent device and method of manufacture thereof**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI (JP); NAKAMURA HIROAKI (JP); (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP)
EC: H01L51/50J; H01L51/50J2; (+2) **IPC:** H01L51/50; H01L51/52; H01L51/50 (+2)
Publication info: US6416888 B1 - 2002-07-09
- 6 **Organic electroluminescent device and method of manufacture thereof**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI (JP); NAKAMURA HIROAKI (JP); (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP)
EC: H01L51/50J; H01L51/50J2; (+2) **IPC:** H01L51/50; H01L51/52; H01L51/50 (+1)
Publication info: US6635365 B2 - 2003-10-21
US2002155319 A1 - 2002-10-24
- 7 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF**
Inventor: KAWAMURA HISAYUKI (JP); NAKAMURA HIROAKI (JP); (+1)
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO (JP); KAWAMURA HISAYUKI (JP); (+2)
EC: H01L51/50J; H01L51/50J2; (+2) **IPC:** H01L51/50; H01L51/52; H01L51/50 (+4)
Publication info: WO0048431 A1 - 2000-08-17

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H05B 33/22

H05B 33/14 H05B 33/10

C09K 11/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800151.0

[43]公开日 2001 年 5 月 9 日

[11]公开号 CN 1294834A

[22]申请日 2000.2.15 [21]申请号 00800151.0

[30]优先权

[32]1999.2.15 [33]JP [31]36420/1999

[32]1999.2.15 [33]JP [31]36421/1999

[32]1999.5.14 [33]JP [31]134997/1999

[86]国际申请 PCT/JP00/00832 2000.2.15

[87]国际公布 WO00/48431 日 2000.8.17

[85]进入国家阶段日期 2000.10.13

[71]申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 川村久幸 中村浩昭 细川地潮

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

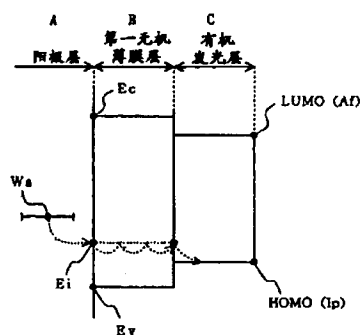
代理人 杜日新

权利要求书 4 页 说明书 56 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 有机场致发光元件及其制造方法

[57]摘要

驱动电压低、发光亮度高而且耐久性良好的有机 EL 元件及其制造方法。在带有阳极层、有机发光层和阴极层的有机场致发光元件中，在阳极层和有机发光层之间以及阴极层和有机发光层之间，设有同时含有从 Ge、Sn、Zn、Cd 等中选择的无机化合物和周期率表 5A~8 族的无机化合物的无机薄膜层，或者形成同时含有从 Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg 等中选择的硫族化合物等的无机化合物和周期率表 5A—8 族的无机化合物的阳极层或阴极层。



A...阳极层
B...第一无机薄膜层
C...有机发光层

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种有机场致发光元件，至少有阳极层、有机发光层和阴极层，其特征在于：

在所述阳极层和有机发光层之间以及所述阴极层和有机发光层之间、或其中一个之间设有无机薄膜层；

在所述阳极层和有机发光层之间，设有作为第一无机薄膜层的无机薄膜层的情况下，使该第一无机薄膜层的中间能级为比所述有机发光层的离子化势能小的值；

在所述阴极层和有机发光层之间，设有作为第二无机薄膜层的无机薄膜层的情况下，使该第二无机薄膜层的中间能级为比所述有机发光层的电子亲合力大的值；

同时通过所述第一无机薄膜层的中间能级和第二无机薄膜层的中间能级或其中任何一方的中间能级来进行电荷注入。

2.如权利要求 1 所述的有机场致发光元件，其特征在于，所述第一无机薄膜层和第二无机薄膜层或其中任何一方的无机薄膜层包含从下述 A 组中选择的至少一种化合物和从 B 组中选择的至少一种化合物；

A 组：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物；

B 组：周期率表 5A~8 族的化合物。

3.如权利要求 1 或 2 所述的有机场致发光元件，其特征在于，在所述第一无机薄膜层或第二无机薄膜层的能带隙的值为 B_a ，所述有机发光层的能带隙的值为 B_h 时，满足 $B_a > B_h$ 的关系。

4.如权利要求 2 或 3 所述的有机场致发光元件，其特征在于，所述 A 组的无机化合物为 Si、Ge、Sn、Zn、Cd、Al 和 Mg 的硫族化合物或其氮化物。

5.如权利要求 2~4 中任一项所述的有机场致发光元件，其特征在于，所述 B 组的无机化合物为 Ru、V、Mo、Re、Pd 和 Ir 的氧化物。

6.如权利要求 2~5 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 在所述第一和第二无机薄膜层的总量为 100%原子时, 所述 B 组的无机化合物的含量为 0.1~50 原子%范围内的值。

7.如权利要求 1~6 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述第一和第二无机薄膜层的膜厚为 1~100nm 范围内的值。

8.一种有机场致发光元件, 至少有阳极层、有机发光层和阴极层, 其特征在于:

所述阳极层和阴极层或其中任何一方的电极层含有从下述 A-1 组中选择的至少一种无机化合物和从 B-1 组中选择的至少一种化合物; 或从下述 A-2 组中选择的至少一种无机化合物和从 B-2 组中选择的至少一种化合物;

A-1 组: Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物;

B-1 组: 周期率表 5A~8 族的无机化合物、或碳;

A-2 组: Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物;

B-2 组: 周期率表 5A~8 族的无机化合物、Si 的硫族化合物或氮化物以及碳。

9.如权利要求 8 所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述阳极层和阴极层或其中一方的电极层的电阻率值为低于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的值。

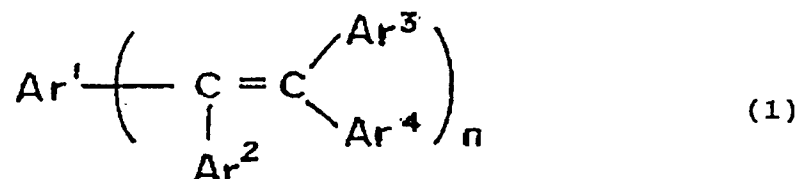
10.如权利要求 8 或 9 所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述 A-1 组或 A-2 组的无机化合物为 Sn、In 和 Zn 的硫族化合物或它们的氮化物。

11.如权利要求 8~10 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述 B-1 组或 B-2 组的化合物为 Ru、Re、V、Mo、Pd 和 Ir 的氧化物。

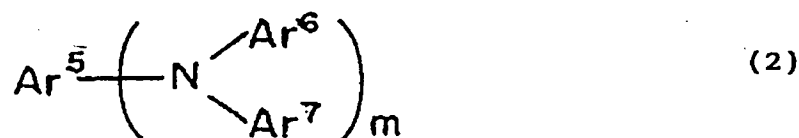
12.如权利要求 8~11 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 在所述阳极层或阴极层的总量为 100 原子%时, 所述 B-1 组或 B-2 组的化合物含量为 0.5~30 原子%范围内的值。

13.如权利要求 8~12 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述电极层的膜厚为 1~100nm 范围内的值。

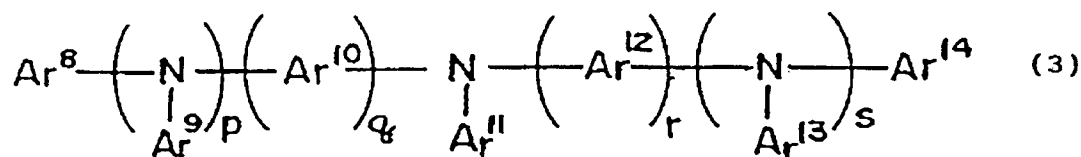
14.如权利要求 8~13 中任一项所述的有机场致发光元件, 其特征在于, 所述有机发光层含有用下述一般式 (1)~(3) 表示的带有苯乙烯基的芳香族化合物的至少一种;



[一般式 (1) 中, Ar^1 是碳数为 6~50 的芳香族基, Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 分别是氢原子或碳为 6~50 的芳香族基, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 和 Ar^4 的至少其中一个是芳香族基, 缩聚数 n 为 1~6 的整数。],



[一般式 (2) 中, Ar^5 是碳数为 6~50 的芳香族基, Ar^6 和 Ar^7 分别是氢原子或碳为 6~50 的芳香族基, Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 的至少其中一个含有苯乙烯基, 缩聚数 m 为 1~6 的整数。],



[一般式 (3) 中, Ar^8 和 Ar^{14} 是碳数为 6~50 的芳香族基, $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ 分别是氢原子或碳为 6~50 的芳香族基, $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ 的至少其中一个含有苯乙烯基, 缩聚数 p 、 q 、 r 、 s 分别为 0 或 1。],

15.一种有机场致发光元件的制造方法, 其特征在于, 在权利要求 1~14 中任一项所述的有机场致发光元件的制造方法中, 使用旋转真空镀膜装置, 按照真空镀膜法和溅射法或它们中的任何一种方法来形成构成所述有机场致发光元件的至少一层。

16.如权利要求 15 所述的有机场致发光元件的制造方法, 其特征在于, 按照溅射法来形成所述第一无机薄膜层和第二无机薄膜层或它

们中的任何一个的无机薄膜层，按照真空镀膜法来形成所述有机发光层。

说 明 书

有机场致发光元件及其制造方法

本发明涉及有机场致发光元件（以下有时称为有机 EL 元件）及其制造方法。更具体地说，本发明涉及适用于民用和工业的显示设备（显示器）或打印头的光源等中的有机 EL 元件及其制造方法。

以往，在电极间夹有有机发光层的有机 EL 元件根据以下所示的理由等正被深入研究开发。

- （1）由于完全是固体元件，所以安装和制造容易。
- （2）由于可自身发光，所以不需要发光部件。
- （3）由于目视性良好，所以适合显示器。
- （4）全色化容易。

但是，有机发光层是有机物，不容易从阴极层注入电子，此外，一般来说，由于不断输送电子和空穴，所以容易劣化，如果长时间使用，那么可发现容易产生漏电流那样的问题。

因此，在特开平 8-288069 号公报中披露了可以长时间使用、在电极和有机发光层之间配有绝缘性薄膜层的有机 EL 元件。具体地说，该公报披露的有机 EL 元件在阳极层和有机发光层之间或在阴极层和有机发光层之间配有氮化铝或氮化铟等组成的绝缘性薄膜层。

此外，在美国专利第 5853905 号中，披露了在阳极层和发光层之间或在阴极层和发光层之间配有绝缘薄膜层的有机 EL 元件。而且，作为这种绝缘薄膜层的结构材料，披露了 SiO_2 、 MgO 和 Al_2O_3 。

此外，在特开平 9-260063 号公报中，披露了不使用 4, 4', 4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基氨基（有简记为 MTDATA 的情况）和四烯丙基二胺衍生物等高价材料，以提供低成本的有机 EL 元件为目的，在电极和有机发光层之间，配有相对于 NiO 添加 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 或 B、P、C、N、O 中的至少一种化合物的无机系材料层或 Ni_{1-x}O ($0.05 \leq x \leq 0.5$) 组成的无机材料层的有机 EL 元件。

此外，在专利 2824411 号公报中，披露了减小阳极层的功函数与空穴输送层的电离能量间的能量差，以实现长寿命为目的，作为阳极层材料，使用比氧化锡铟（ITO）功函数大的导电性的金属氧化物，例如使用 RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 的有机 EL 元件。再有，在该专利公报中，为了提高透光率（%），提出层积由这些导电性的金属氧化物构成的薄膜和 ITO 的双层结构的阳极层的建议。

但是，在特开平 8-288069 号公报、美国专利第 5853905 号公报中披露的有机 EL 元件，在绝缘性薄膜层中虽使用氮化铝、氮化钽、 SiO_2 等，但由于这些无机化合物的电离电位的值过大，结果发现有驱动电压高的问题。就是说，这些无机化合物组成的无机薄膜层是电绝缘层，由于电离能量过大，所以利用来自阳极层的隧道效应来注入空穴。因此，为了得到预定的发光亮度，在有机 EL 元件的电极之间必须施加高驱动电压。

此外，在特开平 9-260063 号公报中披露的有机 EL 元件具有采用以 NiO 作为主要成分的特征，存在在无机薄膜层方面可使用的材料选择性被过度限制的问题，而且，还发现有发光效率低的问题。

而且，在专利 282411 号公报中披露的有机 EL 元件即使采用 RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 等金属氧化物材料，仍发现有空穴的移动性和耐久性不充分的问题。

此外， RuO_x 、 MoO_3 、 V_2O_5 等金属氧化物材料的光吸收系数的值在 27000cm^{-1} 以上，强烈地着色。因此，这些金属氧化物组成的阳极层在可见光区域的透光率（%）非常低，例如为 ITO 的透光率的约 $1/9 \sim 1/5$ ，因此，发现有发光效率低并且向外部取出的光量少的问题。

此外，即使是层积这些金属氧化物材料构成的薄膜和 ITO 的双层结构的阳极层，透光率（%）仍为 ITO 的约 $1/2$ 左右，透光率仍然低，发现有不能实用的问题。此外，在构成该双层结构的阳极层的情况下，必须把 ITO 和金属氧化物薄膜的厚度限制在预定范围内的值上，发现还有在制造上制约大的问题。

因此，本发明人在深入研讨上述问题时，发现即使在有机 EL 元

件中设有无机薄膜层的情况下，通过多组组合特定的无机化合物来构成无机薄膜层，在无机薄膜层中也可以形成中间能级，可以注入电荷。

此外，通过在有机 EL 元件的电极层中组合使用特定的无机化合物，发现透明性和耐久性良好，并且即使施加低电压（例如，直流 10V 以下），也可以获得良好的发光亮度。

就是说，本发明的目的在于提供配有特定的无机薄膜层，耐久性良好，同时驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件，以及高效率地获得这种有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法。

此外，本发明的另一目的在于提供一种配有由特定的无机化合物组合构成的电极层，透明性和耐久性良好，同时驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件，以及高效率地获得这种有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法。

[1]本发明的一个形态（第一发明）为一种有机 EL 元件，至少有阳极层、有机发光层和阴极层，其特征在于：在阳极层和有机发光层之间以及阴极层和有机发光层之间、或其中一个之间设有无机薄膜层；在阳极层和有机发光层之间设有第一无机薄膜层的情况下，使该第一无机薄膜层的中间能级为比有机发光层的离子化势能小的值；在阴极层和有机发光层之间设有第二无机薄膜层的情况下，使该第二无机薄膜层的中间能级为比有机发光层的电子亲合力大的值；通过第一无机薄膜层的中间能级和第二无机薄膜层的中间能级或其中任何一方的中间能级来进行电荷注入。

通过形成这样的结构，在电荷注入时未利用隧道效应就容易地进行电荷的注入。因此，可以获得驱动电压低，发光亮度高，并且耐久性良好的有机 EL 元件。

其中，对于无机薄膜层的中间能级来说，参照图 7(a) 和 (b) 来具体地说明。图 7(a) 是表示阳极层侧的无机薄膜层的中间能级与有机发光层的能级关系，图 7(b) 表示阴极层侧的无机薄膜层的中间能级与有机发光层的能级的关系。在图 7(a) 和图 7(b) 中，在各自价电子带能级（无机薄膜层的电离电位 E_v ）和导带能级（无

机薄膜层的电子亲和力 E_c) 之间示出第一和第二无机薄膜层的中间能级 (E_i)。

就是说, 该无机薄膜层的中间能级 (E_i) 可以定义为在 E_v 和 E_c 之间存在的能级。

而且, 在本发明中, 在阳极层和有机发光层之间设有第一无机薄膜层的情况下, 由于使该第一无机薄膜层的中间能级 (E_i) 为比有机发光层的电离电位 (I_p) 小的值, 所以如果施加预定的电压, 那么在能量上以第一无机薄膜层的中间能级从阳极层可以容易地注入空穴。接着, 经该中间能级 (E_i), 空穴进一步有能量地移动, 被容易地注入至无机薄膜层的空穴的能级 (最高被占轨道, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital))。在图 7(a) 中, 有关这方面用虚线模式地示出空穴的移动。

另一方面, 在本发明中, 在阴极层和有机发光层之间设有第二无机薄膜层的情况下, 由于使该第二无机薄膜层的中间能级 (E_i) 为比有机发光层的电子亲和力 (A_f) 大的值, 所以如果施加预定的电压, 那么在能量上以第二无机薄膜层的中间能级从阴极层可以容易地注入电子。接着, 经该中间能级 (E_i), 电子进一步有能量地移动, 被容易地注入至有机发光层的电子能级 (最低非被占轨道, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital))。在图 7(b) 中, 有关这方面用虚线模式地示出空穴的移动。

无论哪种情况, 在本发明的有机 EL 元件中, 即使在设有无机薄膜层的情况下, 由于空穴和电子都未利用隧道效应就可以容易地移动这些无机薄膜层, 所以驱动电压低, 发光亮度也高。

此外, 通过设有无机薄膜层, 可以显著地提高耐久性。

而且, 就阳极层和有机发光体之间形成的第一无机薄膜层来说, 由于在能量上是宽间隙, 所以可以起到把位于 LUMO 能级的电子留在有机发光层内的电子阻挡层的作用。

同样地, 就阳极层和有机发光体之间形成的第二无机薄膜层来说, 由于在能量上是宽间隙, 所以可以起到把位于 HOMO 能级的空

穴留在有机发光层内的空穴阻挡层的作用。

再有，在本发明中，有把有机发光层以外的有机层设置在第一无机薄膜层和有机发光层之间的情况，但在该情况下，最好使无机薄膜层的中间能级为比该有机层的电离电位小的值。因此，在该情况下，无机薄膜层的中间能级不必比有机发光层的电离电位小的值也可以。

同样，有把有机发光层以外的有机层设置在第二无机薄膜层和有机发光层之间的情况，但在该情况下，最好使无机薄膜层的中间能级为比该有机层的电子亲和力大的值。因此，在该情况下，无机薄膜层的中间能级不必比有机发光层的电子亲和力大的值也可以。

此外，通过测定荧光频谱和电子物性，可以求出上述中间能级，通过结构材料的种类变更，可以容易地进行控制。

[2]此外，在构成第一发明时，第一无机薄膜层和第二无机薄膜层或其中任何一方的无机薄膜层包含从下述 A 组中选择的至少一种化合物和从 B 组中选择的至少一种化合物；

A 组：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物；

B 组：周期率表 5A~8 族的化合物。

就是说，通过组合使用这种 A 组的无机化合物和 B 组无机化合物，在无机薄膜层中可以确实形成中间能级。因此，经该中间能级，由于可以进行低电压的电荷注入，所以可以获得耐久性良好，同时发光亮度高的有机 EL 元件。此外，如果组合 A 组的无机化合物和 B 组的无机化合物，那么还不会损害透明性。

[3]此外，在构成第一发明时，在无机薄膜层的能带隙的值为 B_a ，有机发光层的能带隙的值为 B_h 时，最好满足 $B_a > B_h$ 的关系。

如果形成这样的结构，那么光的透过率提高，可以增多对外部取出光的光量（光的取出效率）。此外，如果形成这样的结构，如上所述的一部分，电子或空穴的阻挡性高，可以提高发光效率。

[4]此外，在构成第一发明时，A 组的无机化合物最好为 Si、Ge、Sn、Zn、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 和 Cd 的硫

族化合物或其氮化物。

由于这些化合物即使在 A 组的无机化合物中也可以持久地维持特别激励状态，所以消光性低，可以增多对外部取出的光量。

[5]此外，在构成第一发明时，B 组的无机化合物最好为 Ru、V、Mo、Re、Pd 和 Ir 的氧化物。

通过使用这些化合物，利用无机薄膜层确实可以形成中间能级。

再有，包含这些 B 组无机化合物的无机薄膜层设置在阳极层和有机发光层之间也可以。

[6]此外，在构成第一发明时，在无机薄膜层的总量为 100% 原子时（称为 atm% 或 at.% 的情况），B 组的无机化合物的含量最好为 0.1~50 原子% 范围内的值。

通过达到这样范围内的值，可维持高的透明性（透光率）不变，使无机薄膜层的电离电位的调整更容易。

[7]此外，在构成第一发明时，第一和第二无机薄膜层的膜厚最好为 1~100nm 范围内的值。

通过这样的结构，可以获得耐久性更良好，同时驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件。此外，如果有这样范围的膜厚，有机 EL 元件的厚度也不会过厚。

[8]此外，本发明的有机 EL 元件的另一形态（第二发明）是一种有机场致发光元件，至少有阳极层、有机发光层和阴极层，最好包括：阳极层和阴极层或其中任何一方的电极层含有从下述 A-1 组中选择的至少一种无机化合物和从 B-1 组中选择的至少一种化合物；或从下述 A-2 组中选择的至少一种无机化合物和从 B-2 组中选择的至少一种化合物。

A-1 组：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物；

B-1 组：周期率表 5A~8 族的无机化合物、或碳；

A-2 组：Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物；

B-2 组：周期率表 5A~8 族的无机化合物、Si 的硫族化合物或氮化物以及碳。

通过组合使用这样的 A-1 组的无机化合物和 B-1 组的无机化合物，或组合使用 A-2 组的无机化合物和 B-2 组的无机化合物，可以使电极层的电离电位高效率地上升，具体地说，可以获得 5.4eV 以上的值。因此，可以获得耐久性良好，同时驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件。

此外，这样构成的电极层的特征在于在腐蚀特性上也良好。

而且，通过在电极层中包含这样的 A-1 组、A-2 组、B-1 组或 B-2 组的至少一组的 Si 的硫族化合物或其氮化物，可以进一步提高与形成该电极层时的基材之间的粘着力，而且，可以更均匀地形成电极层。

再有，在利用这些无机化合物构成阳极层的情况下，考虑到空穴的注入性，最好使功函数达到 4.0eV 以上的值，另一方面，在构成阴极层的情况下，考虑到电子的注入性，最好使功函数低于 4.0eV。

[9]此外，在构成第二发明时，阳极层和阴极层或其中一方的电极层的电阻率值最好为低于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的值。

这是因为通过提高电极层的电阻，可以防止发生发光不均的情况。因此，通过限制这种电极层的电阻率，不但可以提高电子和空穴的注入性，而且可以进一步降低有机 EL 元件的驱动电压。

再有，相反地，在电极层的结构材料的电阻率值超过 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的情况下，最好形成由电阻率值低于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的结构材料组成的电极层的双层结构。

[10]此外，在构成第二发明时，A-1 组或 A-2 组的无机化合物最好为 Sn、In 和 Zn 的硫族化合物或它们的氮化物。

这些无机化合物即使在 A-1 组或 A-2 组的无机化合物中消光性也特别低。

此外，在这些无机化合物中，In 和 Zn 组合构成的硫族化合物更好。

这些无机化合物组合构成的薄膜层有平坦表面，可以是稳定的非

晶质。再有，在只有 In 或 In 和 Sn 的硫族化合物的情况下，由于是结晶质或不稳定的非晶质，所以与上述的包含 In 和 Zn 的硫族化合物相比，存在表面的平坦性劣化的情况。

[11]此外，在构成第二发明时，B-1 组或 B-2 组的化合物最好为 Ru、Re、V、Mo、Pd 和 Ir 的各氧化物（无机化合物）。

通过组合使用这些无机化合物，电极层的电离电位和能带隙的值的调整都变得容易。

[12]此外，在构成第二发明时，在阳极层或阴极层的总量为 100 原子%时，B-1 组或 B-2 组的化合物含量最好为 0.5~30 原子%范围内的值。

通过达到这样范围内的值，可维持高透明性（光透过率）不变，电极层的电离电位值的调整变得容易。此外，这样构成的电极层的特征在于具有良好的耐酸腐蚀特性。

[13]此外，在构成第二发明时，最好阳极层或阴极层的膜厚为 1~100nm 范围内的值。

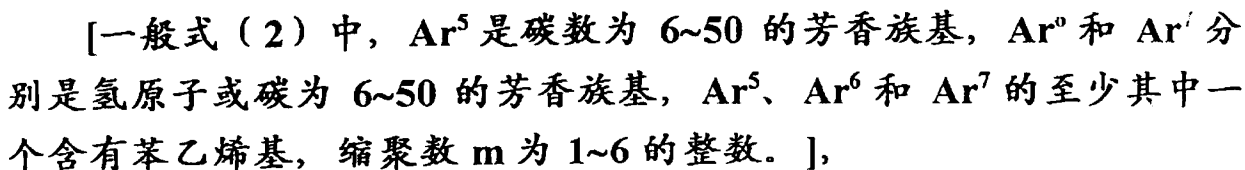
通过这样的结构，可以获得耐久性更良好，同时驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件。此外，如果达到这样范围的电极层的厚度，有机 EL 元件的厚度不会过厚。

[14]在构成第一和第二发明时，有机发光层最好含有下述一般式（1）~（3）表示的带有苯乙烯基的芳香族化合物的至少一种。

（1）

[一般式（1）中，Ar¹是碳数为 6~50 的芳香族基，Ar²、Ar³和 Ar⁴分别是氢原子或碳为 6~50 的芳香族基，Ar¹、Ar²、Ar³和 Ar⁴的至少其中一个是芳香族基，缩聚数 n 为 1~6 的整数。]，

（2）



(3)

[一般式(3)中, Ar^8 和 Ar^{14} 是碳数为6~50的芳香族基, $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ 分别是氢原子或碳为6~50的芳香族基, $\text{Ar}^8 \sim \text{Ar}^{14}$ 的至少其中一个含有苯乙烯基, 缩聚数p、q、s、r分别为0或1。]

[15]此外，本发明的另一形态（第三发明）是所述任何一种的有机 EL 元件的制造方法，最好使用可同时真空镀敷的旋转真空镀敷装置，按照真空真空镀敷法和溅射法或它们中的任何一种方法来形成有机场致发光元件的至少一层。

如果实施这样的方法，那么即使在使用多个化合物的情况下，也可以得到结构材料的组成比均匀的薄膜层，结果，可以高效率地获得驱动电压小、发光亮度高并且耐久性良好的有机 EL 元件。

[16]此外，在实施第三发明时，最好按照溅射法来形成无机薄膜层，按照真空真空镀敷法来形成有机发光层。

如果进行这样的形成，那么可以形成有致密均匀膜厚的无机薄膜层和有机发光层。因此，可以提供有更均匀发光亮度的有机 EL 元件。

附图的简单说明

图 1 是第一和第二实施形态的有机 EL 元件的剖面图。

图 2 是第三实施形态的有机 EL 元件的剖面图。

图 3 是第四实施形态的有机 EL 元件的剖面图。

图 4 是第五实施形态的真空镀敷装置的斜视图。

图 5 是第五实施形态的真空镀敷装置的剖面图。

图 6 是基板测定点的说明图。

图 7 是说明中间能级的图。

实施发明的最佳实施形态

以下，参照附图具体地说明与本发明（第一~第三发明）有关的实施形态。再有，参照的附图以可以理解本发明的程度只不过示意地表示各结构成分的大小、形状和配置关系。因此，本发明不仅仅限于图示例。此外，在附图中，有省略表示剖面的剖面线的情况。

[第一实施形态]

首先，参照图 1 说明基于第一发明的第一实施形态。图 1 是有机 EL 元件 102 的剖面图，表示在基板上（图中未示出）依次层积阳极层 10、无机薄膜层 12、有机发光层 14 和阴极层 16 的结构。

以下，以作为第一实施形态的特征部分的无机薄膜层 12 和有机发光层 14 为中心来进行说明。因此，对于其它的结构部分，例如对于阳极层 10 和阴极层 16 的结构及制造方法简单地进行说明，对于未论述的部分来说，可以采用有机 EL 元件领域中一般公知的结构和制造方法。

（1）无机薄膜层

① 构成材料

第一和第二无机薄膜层（以下有是简单地称为无机薄膜层）必须组合含有下述 A 组和 B 组的无机化合物。

A 组：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物；

B 组：周期率表 5A~8 族的化合物。

其一部分理由如上所述，通过组合 A 组和 B 组的无机化合物，首先使耐久性和透明性良好，同时可以获得驱动电压低并且发光亮度高的有机 EL 元件。反过来说，在仅使用其中一方的无机化合物的情况下，在无机薄膜层中，难以形成所谓的中间能级，因此，不能使驱动电压降低，并不能提高耐久性。

其中，作为优选的 A 组无机化合物，可列举出 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 GeO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 SnO_2 、 PbO 、 In_2O_3 、 ZnO 、 GaO 、 CdO 、 MgO 、 SiN 、 GaN 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 、 CdSe 、 ZnSSe 、 CaSSe 、 MgSSe 、 GaInN 、 LiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 SrO 、 CsO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 CaO 、 NaO_x ($1 \leq x \leq 2$)、以及

这些无机化合物的混合体和层积体。

此外，A 组的无机化合物中，有 Si、Ge、Sn、Zn、Cd、Mg、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs 和 Rb 的硫族化合物或它们的氮化物更好。

其一部分理由也如上所述，由于即使在 A 组的无机化合物中，这些无机化合物的吸收系数小，消光性特别低，透明性良好，所以可以更多地获得对外部取出的光量。

再有，A 组的无机化合物即使是 Si、Ge、Sn、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs 和 Rb 的硫族化合物，但最好是氧化物。

再有，作为具体的 B 组的无机化合物，可列举出 RuO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 Ir_2O_3 、 NiO_2 、 RhO_4 、 ReO_x 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 RhO_x 、 MoO_x 、 VO_x 等一种或两种以上的组合。

在这些 B 组无机化合物中，Ru、Re、V、Mo、Pd 和 Ir 的氧化物即 RuO_x 、 ReO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MoO_x 、 PdO_2 、 Ir_2O_3 更好。通过使用这些 B 组的无机化合物，利用无机薄膜层中确实形成中间能级，使电荷的注入变得良好。

②含量

下面说明 B 组的无机化合物的含量。在无机薄膜层的总量为 100 原子%时，这种 B 组的无机化合物的含量为 0.1~50 原子%范围内的值即可。

其理由在于，如果 B 组的无机化合物的含量低于 0.1 原子%，那么在无机薄膜层中存在未形成中间能级的情况，另一方面，如果 B 组的无机化合物的含量超过 50 原子%，那么存在无机薄膜层着色，并且透明性（透光率）下降的情况。

因此，为了使无机薄膜层中的中间能级的形成容易和透明性等的平衡更好，所以在无机薄膜层的总量为 100 原子%时，使 B 组的无机化合物的含量为 1~30 原子%范围内的值更好，最好为 2~20 原子%范围内的值。

再有，在无机薄膜层由 A 组和 B 组的无机薄膜层构成的情况下，

A 组的无机化合物的含量为从总量的 100 原子%中减去 B 组的无机化合物含量的值。因此，B 组的无机化合物的含量为 0.1~50 原子%的情况下，A 组的无机化合物的含量为 50~99.9 原子%范围的值。但是，在无机薄膜层内包含 A 组和 B 组的无机化合物以外的化合物（第三成分）的情况下，考虑该第三成分的含量后，决定 A 组的无机化合物的含量也可以。

③膜厚

此外，无机薄膜层的膜厚没有特别限制，但具体地说，达到 0.5~100nm 范围内的值就可以。其理由在于，如果无机薄膜层的膜厚低于 0.5nm，那么在长时间使用的情况下，产生针孔，存在可观察到漏电流的情况，另一方面，如果无机薄膜层的膜厚超过 100nm，那么存在发光亮度降低的情况。

因此，为了使耐久性和驱动电压值等的平衡更好，无机薄膜层的膜厚为 0.5~50nm 范围内的值更好，最好为 0.5~5nm 范围内的值。

④形成方法

下面说明形成无机薄膜层的方法。该形成方法没有特别限制，例如，可以采用溅射法、真空镀膜法、旋转涂敷法、铸造法、LB 法（Langmuir-Blodgett 法）等方法，但最好采用高频磁控管溅射法。

具体地说，在使用高频磁控管溅射法的情况下，最好在惰性气体中，按真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、成膜速度 0.01~50nm/秒、基板温度 -50~300℃ 的条件进行溅射。

⑤发光结构

下面说明设有 A 组和 B 组无机化合物组成的无机薄膜层情况下的发光结构。

在以往的有机 EL 元件中，有设有 AlN、TaN 等构成的无机薄膜层的例子，对于为了利用隧道效应必须采用高驱动电压的问题已经进行过说明。

因此，在本发明中，如上所述，在无机薄膜层中设有中间能级，利用该中间能级可以具有低电压驱动和高发光亮度。更具体地说，通

过利用 A 组和 B 组的无机化合物构成无机薄膜层，使该无机薄膜层的能级为电极层（阳极层、阴极层）的功函数和有机发光层的电子亲和力（ A_f ）之间的值，通过由此形成的中间能级（ E_i ）来进行电荷的注入。因此，由于可容易地把电荷注入到有机发光层中，所以可以进行低电压驱动，同时获得高的发光亮度。此外，由于可以进行低电压驱动，所以有机 EL 元件的耐久性也显著地提高。

再有，无机薄膜层中的中间能级（ E_i ）可以存在于无机薄膜层的内部，或也可以存在于无机薄膜层和有机发光层的界面上。

另外，把无机薄膜层的能级（ E_c ）设定得比阳极层的功函数（ W_a ）小，有使电子不通过有机发光层的结构就可以。就是说，通过使无机薄膜层具有电子阻挡层性，可以获得更高的发光亮度。

此外，为了同样的目的，把无机薄膜层的能级（ E_v ）设定得比阴极层的功函数（ W_c ）大，有使空穴不通过有机发光层的结构就可以。就是说，在本发明中，通过采用宽间隙的无机薄膜层，可发现对空穴的阻挡层性。

（2）有机发光层

① 功能

作为有机发光层的结构材料使用的有机发光材料最好同时具有以下三个功能。

（a）电荷注入功能：在施加电场时一方面可以从阳极层或空穴注入层注入空穴，另一方面可以从阴极层或电子注入层注入电子的功能。

（b）输送功能：用电场力使注入的空穴和电子移动的功能。

（c）发光功能：提供电子与空穴的再结合场所，使它们维持发光的功能。

但是，不必同时具有上述（a）~（c）的各功能，例如即使在空穴的注入输送性比电子的注入输送性大的良好情况下，作为有机发光材料也有适合的材料。因此，只要是促进有机发光层的电子的移动，在有机发光层的中央附近与空穴再结合的材料，就适合使用。

② 迁移率

此外，为了提高有机发光层的再结合性，最好使有机发光材料的电子迁移率为 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上的值。其理由在于，如果低于 $1 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，那么难以进行有机 EL 元件的高速响应，存在发光亮度下降的情况。

因此，最好使有机发光材料的电子迁移率为 $1.1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 范围内的值，更好为 $1.2 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 范围内的值。

此外，与有机发光层的有机发光材料的空穴迁移率相比，电子迁移率受限制小，如果与此相反，那么存在有机发光层中可使用的有机发光材料被过度限制的情况，此外，存在发光亮度下降的情况。另一方面，最好使有机发光材料的电子迁移率比空穴迁移率大 $1/1000$ ，其理由在于，如果电子迁移率过小，那么难以在发光层的中央附近与空穴进行再结合，而且存在发光亮度下降的情况。

因此，有机发光层的有机发光材料的空穴迁移率 (μ_h) 和电子迁移率 (μ_e) 满足 $\mu_h/2 > \mu_e > \mu_h/500$ 的关系较好，满足 $\mu_h/3 > \mu_e > \mu_h/100$ 的关系更好。

③ 结构材料

此外，在第一实施形态中，在有机发光层中，最好把上述一般式 (1) ~ (3) 表示的带有苯乙烯基的芳香族环化合物（有称为苯乙烯基芳香族环化合物的情况）单独使用一种或组合使用两种以上。通过使用苯乙烯基芳香族环化合物，可以容易地满足上述有机发光层的有机发光材料的电子迁移率和空穴迁移率的条件。

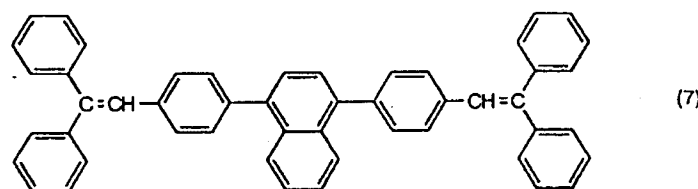
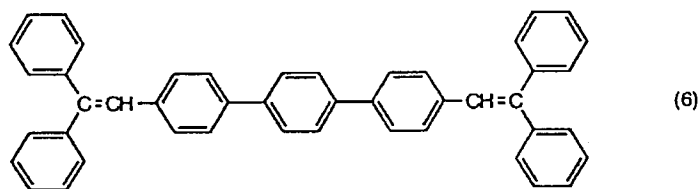
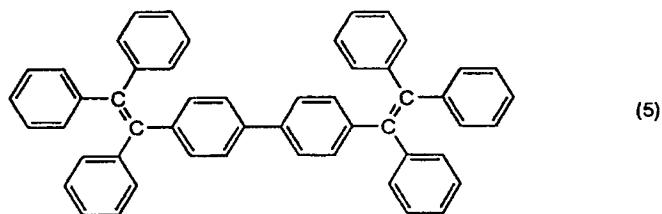
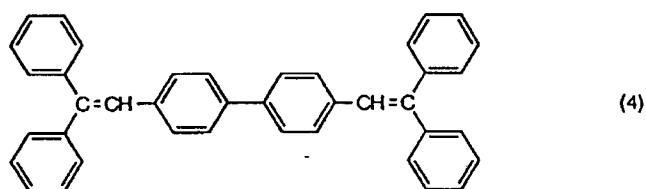
其中，在表示优选的苯乙烯基芳香族环化合物的一般式 (1) ~ (3) 中，在碳数为 6~50 的芳香族基内，作为优选的核原子数 5~50 的烯丙基，可列举出苯基、萘基、氨基基、菲基、蒽基、コロニル、二苯基、三苯基、ピローリル、フラニル、硫代苯基、苯酰硫苯基、恶二唑基、二苯基氨基基、吡啶基、吡啶基、吡啶基、吡啶基、苯酰醌基等。

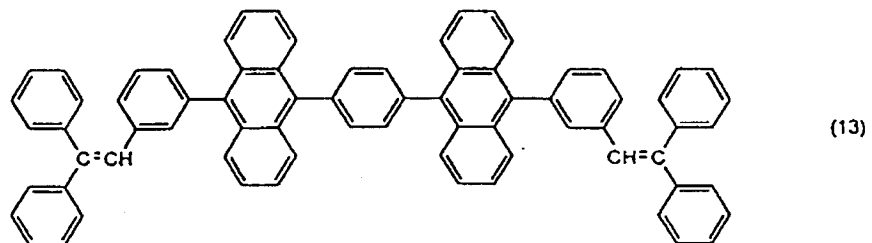
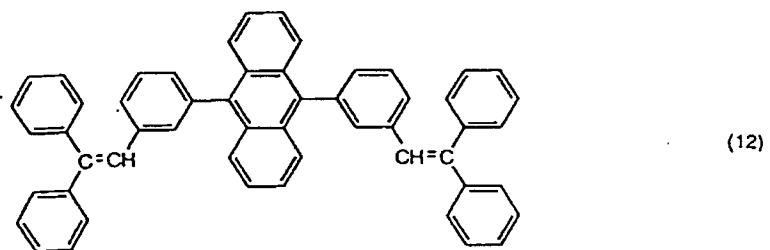
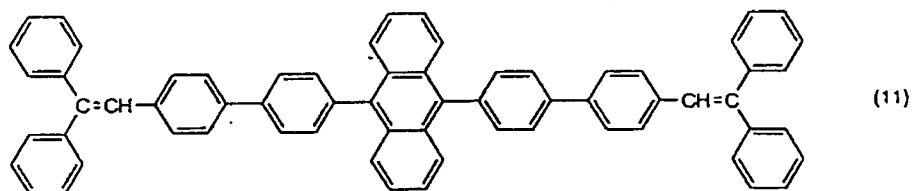
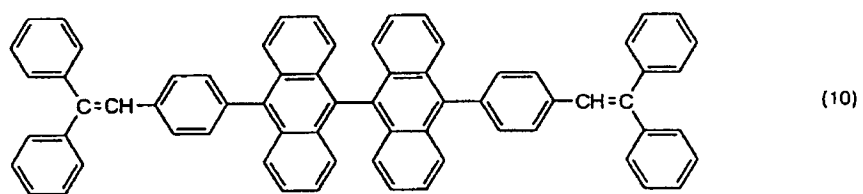
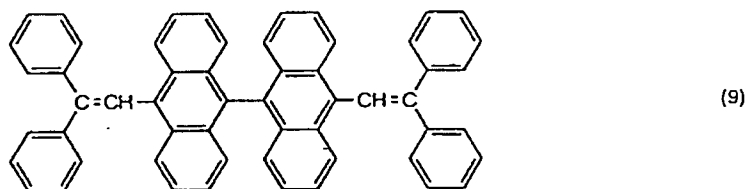
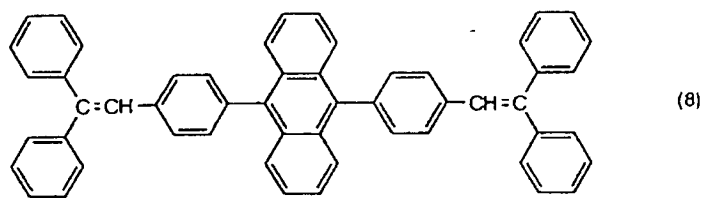
此外，作为优选的核原子数 5~50 的丙炔基，可列举出亚苯基、亚萘基、亚氨基基、亚菲基、亚蒽基、コロニレン、亚二苯基、亚三

苯基、ピローリレン、フラニレン、亚硫代苯基、亚苯酰硫苯基、亚恶二唑基、亚二苯基氮茛基、亚吲哚基、亚吡啶基、亚苯酰基等。

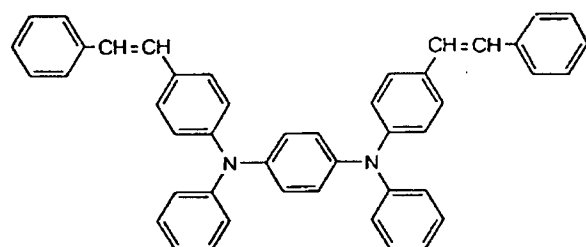
此外，碳数 6~50 的芳香族基也可以利用置换基来置换，作为优选的置换基，可列举出碳数 1~6 的烷基（乙基、甲基、i-丙基、n-丙基、s-丁基、t-丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等）、碳数 1~6 的烷氧基（乙氧基、乙酰基、i-丙氧基、n-丙氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基等）、核原子数 5~50 的烯丙基、用核原子数 5~50 的烯丙基置换的氨基、带有核原子数 5~50 的烯丙基的酯基、带有碳数 1~6 的烷基的酯基、氟基、硝基、卤素原子。此外，上述置换基也可以利用苯乙烯基来置换。

其中，作为用一般式（1）表示的带有优选苯乙烯基的芳香族环化合物的具体例，可列举出式（4）~式（13）所示的化合物。

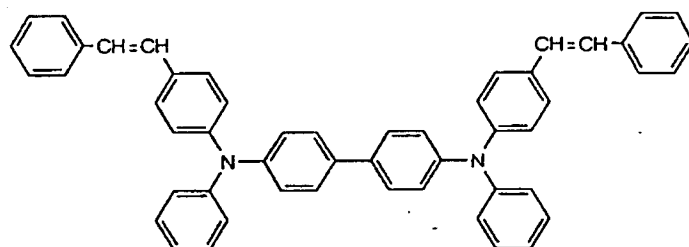




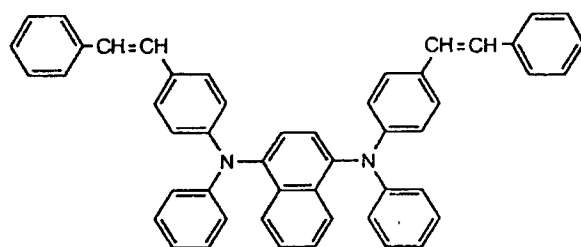
此外，作为用一般式(2)表示的带有优选苯乙烯基的芳香族环化合物的具体例，可列举出式(14)~式(35)所示的化合物。



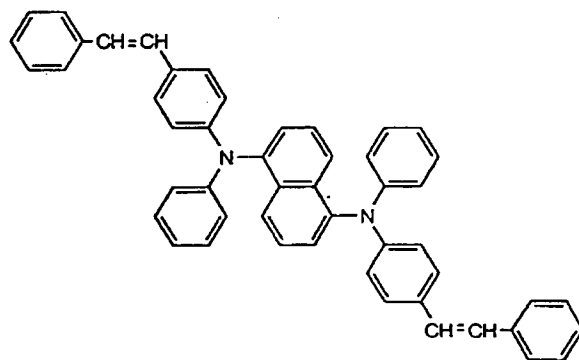
(14)



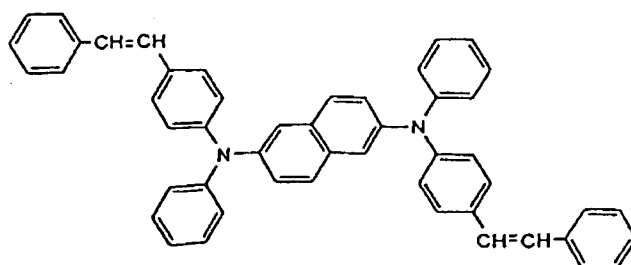
(15)



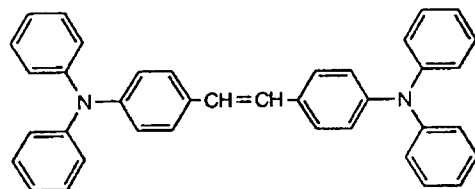
(16)



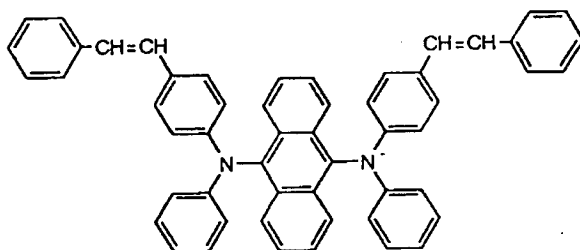
(17)



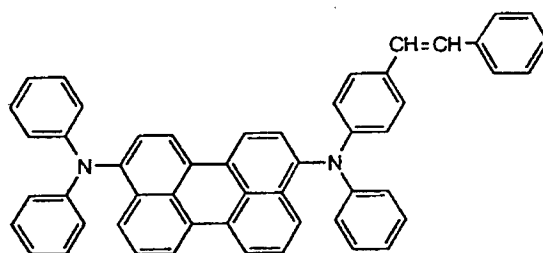
(18)



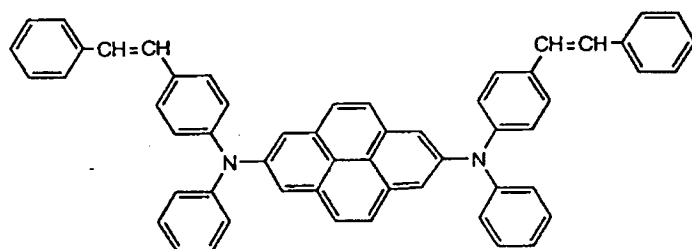
(19)



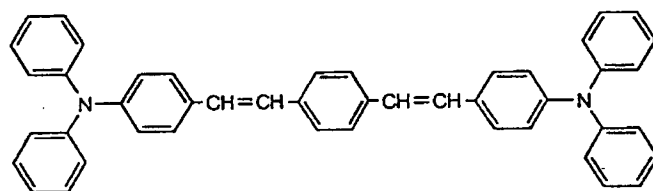
(20)



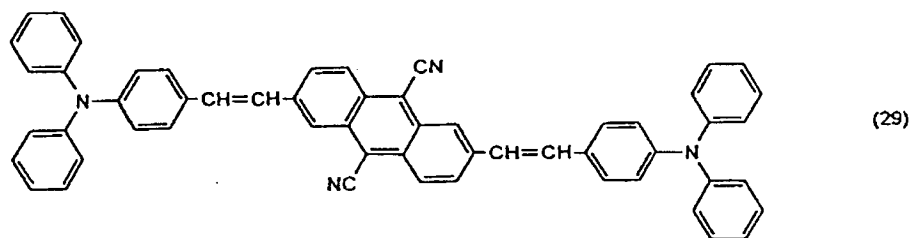
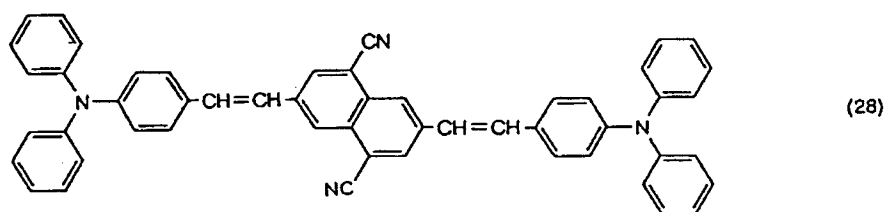
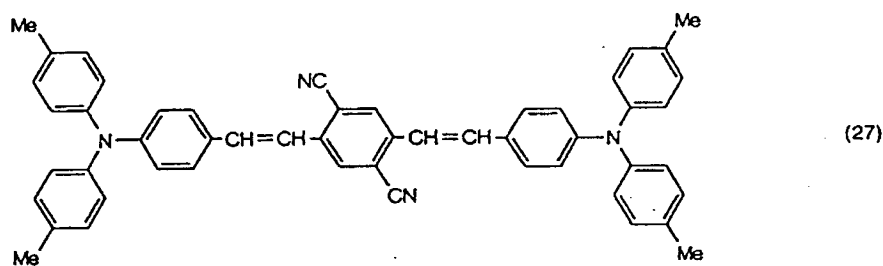
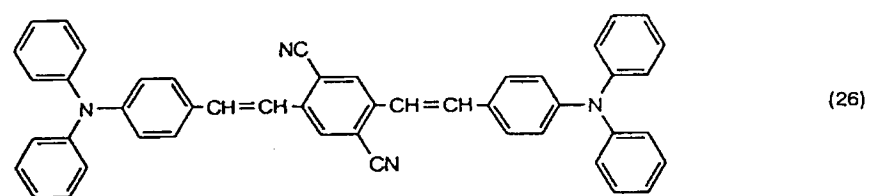
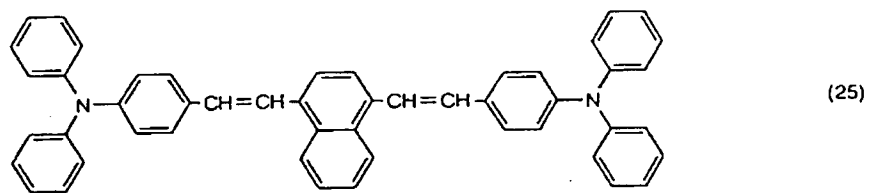
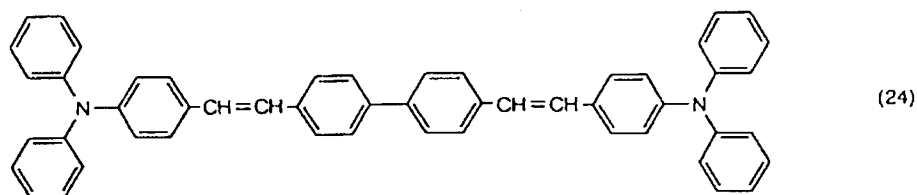
(21)

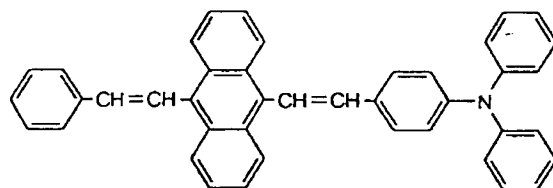


(22)

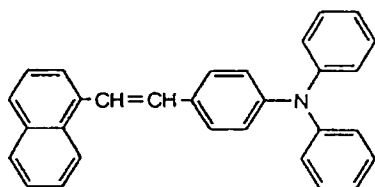


(23)

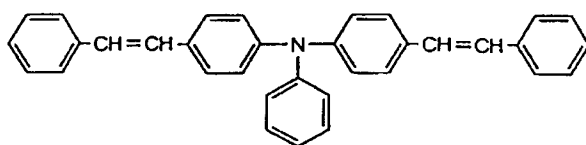




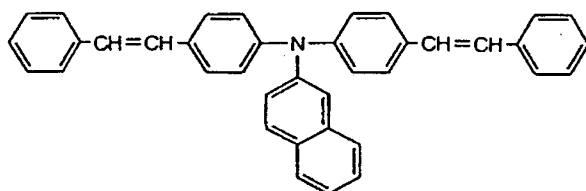
(30)



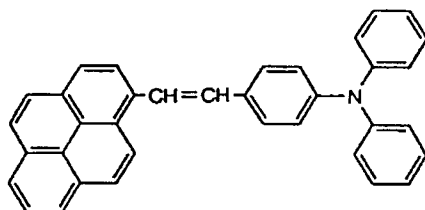
(31)



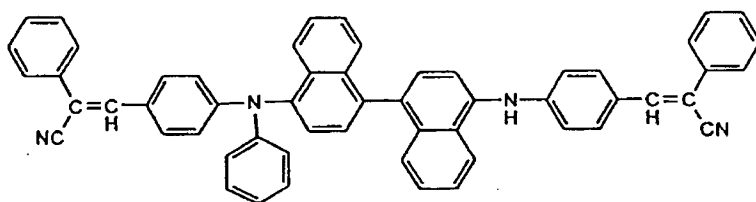
(32)



(33)

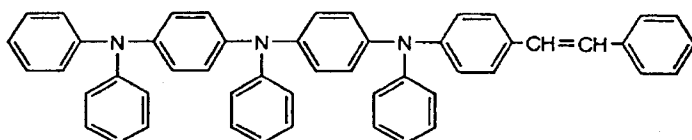


(34)

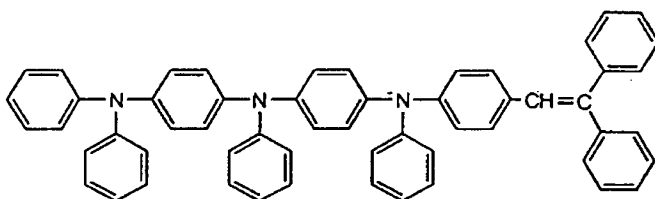


(35)

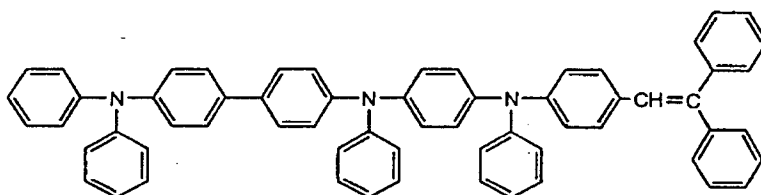
此外，作为用一般式（3）表示的带有优选苯乙烯基的芳香族环化合物的具体例，可列举出式（36）~式（44）所示的化合物。



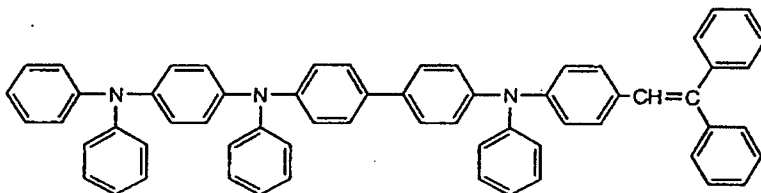
(36)



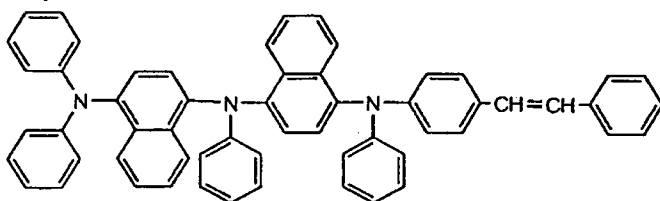
(37)



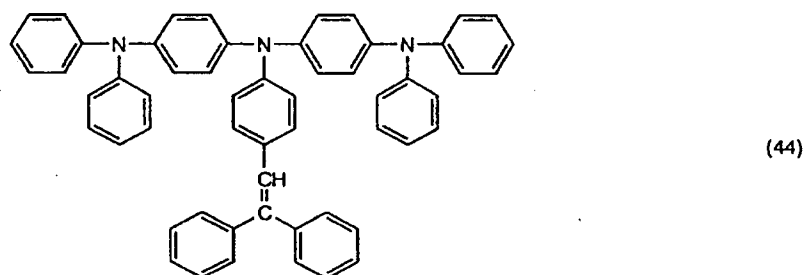
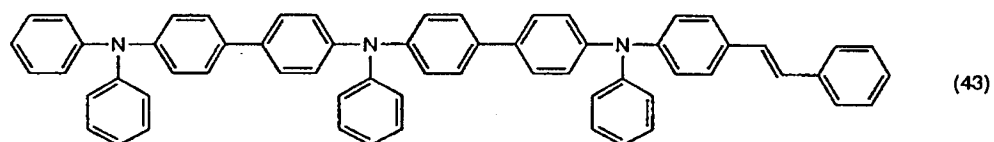
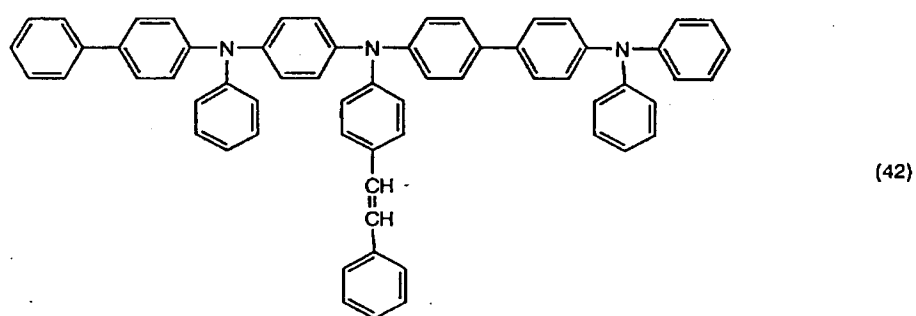
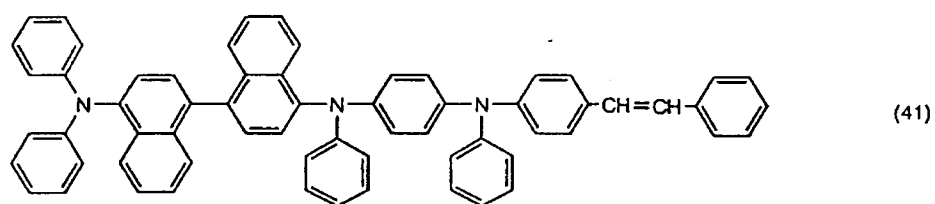
(38)



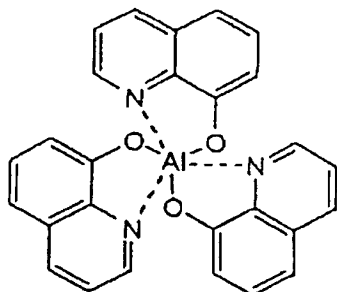
(39)



(40)



此外，在有机发光层中，最好使用苯并噻唑系、苯并咪唑系、苯并氧咪唑系等荧光增白剂、苯乙烯基苯并系化合物、以 8-羟基喹啉衍生物作为配位基的金属络合物，例如，最好同时使用用下式 (45) 表示的 Alq。



(45)

而且，以二苯乙烯基丙炔骨格的有机发光材料例如 4, 4'-双(2, 2-二苯基乙烯基)联苯等作为基质，也可以同时采用掺杂在该基质中从蓝色至红色的强荧光色素，例如香豆素系或与基质相同的荧光色素材料。

④ 形成方法

下面说明形成有机发光层的方法。该形成方法没有特别限制，例如可以采用真空镀膜法、旋转涂敷法、铸造法、LB 法、溅射法等方法。例如，在利用真空镀膜法来形成的情况下，最好采用真空镀膜温度 50~450℃、惰性气体中真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、成膜速度 0.01~50nm/秒、基板温度 -50~300℃ 的条件。

此外，在把粘结剂和有机发光材料溶解在溶剂中达到溶液状态后，把该溶液按照旋转涂敷法进行薄膜化，可以形成有机发光层。

再有，有机发光层最好这样形成，适当选择形成方法和形成条件，形成作为从气相状态的材料化合物中沉淀形成薄膜和从溶液状态或液相状态的材料化合物中固化形成膜的分子堆积膜。通常，该分子堆积膜与按照 LB 法形成的薄膜(分子累计膜)、凝结结构和高次结构的相不同，可以根据其产生的功能的不同来区分。

⑤ 膜厚

就有机发光层的膜厚来说，没有特别限制，可以根据状况来适当选择，具体地说，在 5nm~5μm 范围内的值。其理由在于，如果有机发光层的膜厚低于 5nm，那么存在发光亮度和耐久性下降的情况，另

一方面，如果有机发光层的膜厚超过 $5\mu\text{m}$ ，存在施加电压的值升高的情况。

因此，为了发光亮度和施加电压的值等的平衡更良好，使有机发光层的膜厚达到 $10\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ 范围内的值较好，达到 $20\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 范围内的值更好。

(3) 电极

① 阳极层

作为阳极层，使用功函数大的（例如， 4.0eV 以上）金属、合金、导电性化合物或其混合物就可以。具体地说，可以单独使用氧化铟锡（ITO）、铟、铜、锡、氧化锌、金、铂、钼、碳等的一种，或组合使用两种以上。

此外，阳极层的厚度没有特别限制，但在 $10\sim 1000\text{nm}$ 范围内的值就可以，在 $10\sim 200\text{nm}$ 范围内的值更好。

而且，与阳极层有关，为了在外部尽可能有效地取出从有机发光层发射的光，阳极层实际上是透明的，更具体地说，透光率为 10% 以上的值较好，最好是 70% 以上的值。

② 阴极层

另一方面，在阴极层中，使用功函数小的（例如，低于 4.0eV ）金属、合金、导电性化合物或其混合物就可以。具体地说，可以单独使用镁、铝、铟、锂、钠、铯、银等的一种，或组合使用两种以上。

此外，阴极层的厚度没有特别限制，但在 $10\sim 1000\text{nm}$ 范围内的值就可以，在 $10\sim 200\text{nm}$ 范围内的值更好。

(4) 其它

此外，图 1 虽未示出，但最好按可覆盖所有元件那样设有用于防止对有机 EL 元件的水分和氧的侵入的密封层。

作为优选的密封层的材料，例如可列举出①~⑧的材料。

① 将四氟乙烯和至少包含一种共聚单体的单体混合物共聚所得到的共聚物

② 在共聚主链中有环状结构的聚氟共聚物

聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚脲、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚二氯二氟乙烯或三氟氯乙烯和二氟氯乙烯的共聚物

③ 吸收率 1% 以上的吸水性物质或防湿性物质

④ In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni 等金属

⑤ MgO、SiO、SiO₂、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O、Y₂O₃、TiO₂ 等金属氧化物

⑥ MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂ 等金属氟化物

⑦ 过氟代链烷烃、过氟代胺、过氟代聚酯等的液状氟化碳

⑧ 在该液状氟化碳中使吸着水分和氧的吸着剂分散的组成物

此外，在形成密封层时，可以适当采用真空镀膜法、旋转涂敷法、溅射法、铸造法、MBE（分子线外延）法、大团离子束镀膜法、离子喷镀法、等离子体重合法（高频激励离子喷镀法）、反应性溅射法、等离子体 CVD（化学气相淀积）法、激光 CVD 法、热 CVD 法、气体源 CVD 法等。

[第二实施形态]

下面说明基于第二发明的第二实施形态。再有，第二实施形态有改善上述第一实施形态的阳极层 10 的有机 EL 元件 102，对于其它结构来说，与图 1 所示的内容相同。

以下，以作为第二实施形态特征部分的阳极层 10 为中心来进行说明。因此，对于其它的结构部分，例如对于有机发光层 14 等结构及制造方法简单地说明，对于未论述的部分来说，可以采用有机 EL 元件领域中一般公知的结构和制造方法。

再有，在第二实施例中，由 A 组（A-1 组或 A-2 组）和 B 组（B-1 组或 B-2 组）组成的化合物来构成图 1 所示的阳极层 10，但在功函数低于 4.0eV 的值时，由这样的无机化合物构成阴极层 16 也可以。

而且，第二实施例既然基于第二发明，不用说，当然可以省略无机薄膜层 12。

（1）阳极层

① 结构材料

阳极层必须组合含有下述 A-1 组的无机化合物和 B-1 组的化合物，或必须组合含有下述 A-2 组的无机化合物和 B-2 组的化合物。但是，在一部分 A-1 组的无机化合物和 B-1 组的化合物的组合期间有重复化合物，在 A-2 组的无机化合物和 B-2 组的化合物的组合期间有重复化合物。

A-1 组：Si、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物

A-2 组：Ge、Sn、Pb、Ga、In、Zn、Cd、Mg、Al、Ba、K、Li、Na、Li、Ca、Sr、Cs、Rb 的硫族化合物或它们的氮化物

B-1 组：周期率表 5A~8 族的化合物、碳

B-2 组：周期率表 5A~8 族的无机化合物、Si 的硫族化合物或氮化物、碳

其理由部分如上所述，就只有其中任何一方的化合物（有机化合物或无机化合物）来说，难以使电离电位的值高效率地上升，具体地说，存在难以上升至 5.4eV 以上的值的情况。

因此，通过构成组合 A-1 组的无机化合物和 B-1 组的化合物、或组合 A-2 组的无机化合物和 B-2 组的化合物的阳极层，可以获得首先在耐久性和透明性上良好，同时驱动电压低（电阻率低）并且发光亮度高的有机 EL 元件。

此外，组合 A-1 组的无机化合物和 B-1 组的化合物、或组合 A-2 组的无机化合物和 B-2 组的化合物对酸例如盐酸和草酸产生的腐蚀特性良好，酸处理部分和非处理部分的边界的剖面平滑，可以明确地区别该酸处理部分和非处理部分。因此，这样的无机化合物组成的电极层的电极图形的腐蚀精度高，即使是微小电极和复杂形状的电极，也没有断线和变形或电阻值增加。

再有，作为更具体的 A-1 组的无机化合物，可列举出 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 GeO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 SnO_2 、 PbO 、 In_2O_3 、 ZnO 、 GaO 、 CdO 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdSe 、 $\text{In}_x\text{Zn}_y\text{O}$ ($0.2 \leq x/(x+y) \leq 0.95$)、 ZnOS 、 CdZnO 、

CdZnS 、 MgInO 、 CdInO 、 MgZnO 、 GaN 、 InGaN 、 MgZnSSe 、 LiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 SrO 、 CsO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 CaO 、 NaO_x ($1 \leq x \leq 2$) 等。此外，作为 A-2 组的无机化合物，可列举出从 A-1 组的无机化合物中除去 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) 等以外的化合物。

其中， ZnO 指 Zn 的氧化物， ZnS 指 Zn 的硫化物，Zn 和 O、Zn 和硫不仅分别按 1:1 的比率正规组成，而且包括除此以外的比率的组成。

此外，在 A-1 组和 A-2 组的无机化合物中，最好是 Sn、In 和 Zn 的硫族化合物或它们的氮化物。其理由部分如上所述，这些化合物即使在 A-1 组和 A-2 组的无机化合物中吸收系数也小，消光特性特别低，透明性良好，所以可以增多对外部取出的光量。

此外，在 A-1 组和 A-2 组的无机化合物中，In 和 Zn 组合构成的硫族化合物最好。其理由在于，还有该组合的无机化合物有非结晶性，不仅在腐蚀特性或图形特性上良好，而且在作为无机薄膜层的情况下的平坦性上也良好。

此外，即使在 Ge、Sn、Zn 和 Cd 的硫族化合物中，氧化物的硫族化合物更好。而且，至少含有 In、Zn 的 A-1 组化合物较好。

此外，作为优选的 B-1 组的化合物，可列举出 RuO_x 、 ReO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 PdO_2 、 Ir_2O_3 、 RhO_4 、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_x 、 WO_x 、 CrO_x 、 Nb_2O_5 、 NbO_x 、 PdO_x 、C 等单独一种或两种以上的组合。

此外，作为优选的 B-2 组的化合物，可列举出在 B-1 组的化合物中，除了 SiO 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN_x ($1 \leq x \leq 3/2$) 等化合物外的单独一种或两种以上的组合。

这些 B-1 组和 B-2 组的化合物中，Ru、Re、V、Mo、Pd 和 Ir 的氧化物，即 RuO_x 、 ReO_x 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 PdO_2 、 Ir_2O_3 更好。其理由也部分如上所述，通过使用这些无机化合物，可以使阳极层的电离电平更高效率地上升。

此外，在 B-1 组和 B-2 组的化合物中，Pd 最好，通过含有 Pd，可以使电离电平的值达到最高。

而且，在 A-2 组的化合物中不含有 Si 的硫族化合物或其氮化物的情况下，为了提高阳极层和基材间的粘结力，作为 B-2 组的化合物，选择 Si 的硫族化合物或其氮化物较好。

② 含量

下面说明 B 组（把 B-1 组或 B-2 组简单地称为 B 组的情况）化合物的含量。在阳极层的总量为 100 原子%时，最好使该 B 组的化合物含量为 0.5~30 原子%范围内的值。其理由在于，如果 B 组化合物的含量低于 0.5 原子%，那么阳极层的电离电平的调整性有难以调整的情况，具体地说，难以调整到 5.40eV~5.70eV 的范围内。另一方面，如果 B 组化合物的含量超过 30 原子%，那么存在导电性下降，进行着色或透明性（透光率）下降的情况。

因此，为了阳极层的电离电平的值的调整性和透明性的平衡变得更好，在阳极层的总量为 100 原子%时，使 B 组化合物的含量为 0.8~20 原子%范围内的值较好，达到 1~10 原子%范围内的值更好。

再有，在由 A 组（A-1 组或 A-2 组）和 B 组（B-1 组或 B-2 组）的化合物构成阳极层的情况下，A 组（把 A-1 组或 A-2 组简单地称为 A 组的情况）的无机化合物的含量为从总量 100 原子%中减去 B 组化合物含量的值。因此，B 组化合物的含量为 0.5~30 原子%的情况下，A 组的无机化合物的含量为 70~99.5 原子%范围内的值。

但是，在阳极层内，在包含 A 组和 B 组以外的化合物（第三成分）的情况下，考虑该第三成分的含量来决定 A 组的无机化合物的含量也可以。

③ 膜厚和结构

此外，阳极层的膜厚没有特别限制，具体地说，在 0.5~1000nm 范围内的值就可以。

其理由在于，如果阳极层的膜厚低于 0.5nm，那么在长时间使用的情况下，产生针孔，存在可观察到漏电流的情况，另一方面，如果阳极层的膜厚超过 1000nm，那么电极的透明性变低，存在发光亮度下降的情况。

因此，为了使耐久性和驱动电压值等的平衡更好，阳极层的膜厚为 1.0~800nm 范围内的值更好，最好为 2.0~300nm 范围内的值。

此外，就阳极层的结构来说，没有特别限制，可以是单层结构，也可以是二层以上的结构。因此，在想得到更好的透明性（透光率）和更好的导电性的情况下，例如层积 ITO、 In_2O_3 -ZnO、InZnO 或金属以形成二层结构较好。

④ 电阻率

下面说明阳极层的电阻率。该电阻率没有特别限制，例如，低于 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的值就可以。其理由在于，如果电阻率的值在 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 以上，那么除了产生像素内的发光不均匀性以外，还存在有机 EL 元件的驱动电压升高的情况。因此，为了实现更低的驱动电压，使阳极层的电阻率达到 $40\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的值更好，达到 $1\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下的值最好。

再有，阳极层的电阻率的值使用四探针电阻测定仪测定表面电阻后，通过测定另外的膜厚就可以算出。

⑤ 形成方法

下面说明形成阳极层的方法。该形成方法没有特别限制，例如可以采用溅射法、镀敷法、旋转涂敷法、使用铸造法的溶胶凝胶（ゾルゲル）法、喷射热解法、离子喷镀法等方法，但采用高频磁控管溅射法较好。

更具体地说，按真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、成膜速度 0.01~50nm/秒、基板温度 -50~300℃ 的条件进行溅射较好。

[第三实施形态]

下面，参照图 2 说明本发明的第三实施例。图 2 是第三实施例的有机 EL 元件 104 的剖面图，表示在基板（图中未示出）上有依次层积阳极层 10、无机薄膜层 12、空穴输送层 13、有机发光层 14 和阴极层 16 的结构。

通过设有这样的空穴输送层 13，可以发挥高效率地输送被注入的空穴的功能。因此，通过设置空穴输送层 13，向空穴的有机发光层的移动变得容易，使有机 EL 元件的高速应答成为可能。

再有，图 2 所示的第三实施形态的有机 EL 元件 104 除了无机薄膜层 12 和有机发光层 14 之间插入空穴输送层以外，有与第一和第二实施形态的有机 EL 元件 102 相同的结构。因此，以下的说明针对作为第三实施形态的特征部分的空穴输送层 13 来进行，而其它结构部分，例如对于阴极层 16 和有机发光层 14 来说，可以形成与第一和第二实施例相同的结构。

(1) 结构材料

可以用有机化合物或无机化合物来构成空穴输送层。作为这种有机材料，例如可列举出酞花菁化合物、二胺化合物、含有二胺齐聚物和含有硫代苯齐聚物等。此外，作为优选的无机化合物，例如可列举出非晶硅 (α -Si)、 α -SiC、微晶消光硅 (μ C-Si)、 μ C-SiC、II-VI 族化合物、III-V 族化合物、非结晶碳、结晶碳和金刚石等。

(2) 结构和形成方法

此外，空穴输送层不限于一层结构，例如也可以为二层结构或三层结构。而且，对于空穴输送层的膜厚来说，没有特别限制，但例如为 0.5nm~5 μ m 范围内的值就可以。

此外，就空穴输送层的形成方法来说，没有特别限制，但最好采用与空穴注入层的形成方法相同的方法。

[第四实施形态]

下面，参照图 3 说明本发明的第四实施形态。图 3 是第四实施形态的有机 EL 元件 106 的剖面图，表示在基板（图中未示出）上有依次层积阳极层 10、无机薄膜层 12、空穴输送层 13、有机发光层 14、电子注入层 15 和阴极层 16 的结构。

于是，通过设有电子注入层 15，可以发挥高效率地注入电子的功能。因此，通过设置电子注入层 15，向电子的有机发光层 14 的移动变得容易，使有机 EL 元件的高速响应成为可能。

再有，图 3 所示的第四实施形态的有机 EL 元件 106 除了无机薄膜层 12 和阴极层 16 之间插入电子注入层 15 以外，有与第三实施形态的有机 EL 元件 104 相同的结构。因此，以下的说明针对作为第

四实施形态的特征部分的电子注入层 15 来进行, 而对其它结构部分来说, 可以形成与第一~第三实施形态相同的结构或有机 EL 元件领域中一般的公知结构。

(1) 结构材料

电子注入层可以由有机化合物或无机化合物来构成。但是, 通过无机化合物形成的结构, 与从阴极层的电子注入性和耐久性相比, 可以形成良好的有机 EL 元件。

其中, 作为优选的有机化合物, 可列举出 8-羟基喹啉和恶二唑、或其衍生物, 例如包含 8-羟基喹啉的金属螯合氮氧化合物等。

此外, 作为构成电子注入层的无机化合物, 可以使用绝缘体或半导体。如果电子注入层由绝缘体和半导体构成, 那么可以有效地防止电流的击穿, 可以提高电子注入性。

作为这种绝缘体, 可以使用从碱金属硫族化合物(氧化物、硫化物、硒化物、碲化物)、碱土类金属硫族化合物、碱金属的卤化物和碱土金属的卤化物组成的组中选择的至少一种金属化合物。如果电子注入层有这些碱金属硫族化合物等构成, 那么可以进一步提高电子注入性。

具体地说, 作为优选的碱金属硫族化合物, 例如可列举出 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 和 NaO , 作为优选的碱土类金属硫族化合物, 例如可列举出 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 和 CaSe 。此外, 作为优选的碱金属的卤化物, 例如可列举出 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 和 NaCl 。此外, 作为优选的碱土类金属的卤化物, 例如可列举出 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 和 BeF_2 那样的氟化物, 以及氟化物以外的卤化物。

此外, 作为构成电子注入层的半导体, 可列举出包含 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 和 Zn 的至少一种元素的氧化物、氮化物或氮氧化物等单独一种或两种以上的组合。

此外, 构成电子注入层的无机化合物最好是微结晶或非晶的绝缘性薄膜。如果电子注入层由这些绝缘性薄膜构成, 那么可形成更均匀的薄膜, 所以可以减少黑点等象素缺陷。

此外，作为这样的无机化合物，可列举出上述碱金属硫族化合物、碱土类金属硫族化合物、碱金属的卤化物和碱土类金属的卤化物。

再有，电子注入层由公知的电子输送性的有机化合物和电子输送性的有机化合物及碱金属的混合物构成，例如，包含 8-羟基喹啉的金属螯合化合物 (Alq) 与 Cs 的混合物。

(2) 电子亲和力

此外，最好使第一实施形态的电子注入层的电子亲和力为 1.8~3.6eV 范围内的值。如果电子亲和力的值低于 1.8eV，那么有电子注入性下降，驱动电压上升，发光效率下降的倾向，而另一方面，如果电子亲和力超过 3.6eV，那么容易产生发光效率低的络合物，存在发生阻挡接合的情况。

因此，使电子注入层的电子亲和力为 1.9~3.0eV 范围内的值更好，达到 2.0~2.5eV 范围内的值最好。

此外，电子注入层和有机发光层的电子亲和力的差为 1.2eV 以下的值较好，达到 0.5eV 以下的值更好。该电子亲和力的差越小，从电子注入层向有机发光层的电子注入就越容易，可以形成可高速响应的有机 EL 元件。

(3) 能隙

此外，使第一实施形态的电子注入层的能隙 (能带隙) 达到 2.7eV 以上的值较好，达到 3.0eV 以上的值更好。

这样一来，如果能隙在预定值以上，例如大于 2.7eV，那么空穴超过有机发光层后很少移动至电子注入层。因此，空穴和电子的再结合效率提高，有机 EL 元件的发光效率提高，同时可以避免电子注入层本身发光。

(4) 结构

下面说明无机化合物构成的电子注入层的结构。该电子注入层的结构没有特别限制，例如，可以是一层结构，也可以是二层结构或三层结构。

此外，电子注入层的厚度也没有特别限制，但例如达到

而且，按照第五实施形态的制造方法，分别按以下所示的制造方法来形成下述所示的各层。

阳极层：真空镀敷法
 无机薄膜层：高频磁控管溅射法
 空穴输送层：真空镀敷法
 有机发光层：真空镀敷法
 电子注入层：真空镀敷法
 阴极层：真空镀敷法

(1) 阳极层和无机薄膜层的形成

在按高频磁控管溅射法形成阳极层和无机薄膜层时，可以使用 A 组和 B 组无机化合物构成的靶。

具体地说，该靶按预定比例至少包含 A 组和 B 组无机化合物，按照溶液法（共沉淀法）（浓度：0.01~10mol/升，溶剂：多价乙醇等，沉淀形成剂：氢氧化砷等），和物理混合法（搅拌机：球磨机、小球机等，混合时间：1~200 小时），在均匀地混合原材料（平均粒径 1 μ m 以下）后，进行烧结（温度 1200~1500℃，时间 10~72 小时，24~48 小时更好），然后进行成形（冲压成形或 HIP 成形等），获得靶。

利用这些方法获得的靶具有均匀特性那样的特征。再有，成形时的升温速度为 1~50℃/分范围内的值更好。

但是，由于仅在溅射条件下可以调节组成比等，所以也可以分别溅射 A 组和 B 组无机化合物。

此外，高频磁控管溅射的条件没有特别限制，但在氩等惰性气体中，采用真空度 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、成膜速度 0.01~50nm/秒、基板温度 -50~300℃ 的条件就可以。只要是这样的溅射条件，就可以形成具有均匀膜厚的致密的无机薄膜层。

(2) 有机发光层的形成

参照图 4 和图 5，说明使不同镀敷材料同时蒸发来形成有机发光层的方法。即，作为一例使用真空镀敷装置 201，其特征在于，设定使基板 203 自转的旋转轴线 213A，把镀敷源 212A~212F 分别配置在

离开基板 203 的旋转轴线 213A 的位置上, 利用旋转轴部分 213 使基板 203 自转, 并且从与该基板 203 对置配置的多个镀敷源 212~212F 中使不同的镀敷材料同时蒸发来进行镀敷。

① 真空镀敷装置

图 4 和图 5 所示的真空镀敷装置 201 包括: 真空槽 210, 在该真空槽 210 内的上部设置的用于固定基板 203 的基板托架 211, 以及与该基板托架 211 的下方对置配置的用于填充镀敷材料的多个 (6 个) 镀敷源 212A~212F。该真空槽 210 通过排气单元 (图中未示出) 可以将内部维持预定的减压状态。再有, 镀敷源的数在图上示出了 6 个, 但并不限于此, 也可以为 5 个或 7 个以上。

此外, 基板托架 211 配有支撑基板 203 周边部分的固定部件 215, 在真空槽 210 内, 有可水平保持基板 203 的结构。在该基板托架 211 上面的中央部分, 把用于旋转基板 203 的旋转轴部分 213 立设在垂直方向上。该旋转轴部件 213 与作为旋转驱动部件的电机 214 连接, 通过该电机 214 的旋转动作, 基板托架 211 上固定的基板 203 与该基板托架 211 一起以旋转轴部件 213 作为旋转中心进行自转。即, 在基板 203 的中心, 旋转轴部件 213 产生的旋转轴线 213A 被设定在垂直方向上。

② 成膜方法

下面, 具体地说明使用这样结构的真空镀敷装置 201, 利用两种有机发光材料 (主材料和掺杂物材料), 在基板 203 上成膜有机发光层 12 的方法。

首先, 制备图 5 所示的平面正形状状的基板 203, 使该基板 203 达到水平固定在基板托架 211 的固定部件 215 上的状态。

其中, 在成膜有机发光层 12 时, 在图 4 所示的假设图 221 上, 在相邻的两个镀敷源 212B 和 212C 中, 分别填充主材料和掺杂物材料后, 利用排气单元, 把真空槽 210 内部减压至预定的真空度, 例如 $1.0 \times 10^{-4} \text{Torr}$ ($133 \times 10^{-4} \text{Pa}$)。

接着, 加热镀敷源 212B 和 212C, 从各镀敷源 212B 和 212C 中

使各自的主材料和掺杂物材料同时蒸发，并且使电机进行旋转驱动，使基板 203 沿旋转轴线 213A 按预定速度例如 1~100rpm（每分钟转数）进行旋转。这样一来，使基板 203 一边自转一边同时镀敷主材料和掺杂物材料，成膜有机发光层 12。

此时，如图 5 所示，由于镀敷源 212B 和 212C 被设置距基板 203 的旋转轴线 213A 在水平方向上仅偏离预定距离 M 的位置上，所以通过基板 203 的旋转，可以有规则地改变主材料和掺杂物材料等镀敷材料与基板 203 的入射角度。

因此，相对于基板 203 可以一样地付着镀敷材料，镀敷材料的组成均匀，例如，可以确实地成膜浓度不匀为 $\pm 10\%$ （摩尔换算）的薄膜层。

此外，通过实施这样的镀敷，由于使基板 203 不公转，所以不需要空间和设备，可以用最小的空间进行经济地成膜。再有，如果使基板公转，那么使基板以外存在的旋转轴旋转就可以，与自转情况相比，需要大的空间。

③ 真空镀敷源的配置 1

此外，在实施同时真空镀敷时，基板 203 的形状没有特别限定，但例如如图 4 所示，在基板 203 为短形平板状情况下，沿该基板 203 的旋转轴线 213A 为中心的假设圆 221 的圆周上配置多个真空镀敷源 212A~212F，在假设圆 221 的半径为 M，基板 203 的一边长度为 L 时，期望满足 $M > (1/2) \times L$ 的关系。再有，在基板 203 的边的长度分别不同的情况下，最长的边的长度为 L。

通过这样的结构，利用多个真空镀敷源 212A~212F，由于可以使相对于基板 203 的真空镀敷材料的入射角度彼此相同，所以可以更容易地控制真空镀敷材料的组成比。

此外，通过这样的结构，由于蒸发材料相对于基板 203 按一定的入射角度蒸发，所以不垂直地入射，可以进一步提高膜面内组成比的均匀性。

④ 真空镀敷源的配置 2

此外，在实施第五实施例的制造方法时，如图 4 所示，在以基板 203 的旋转轴线 213A 为中心的假设圆 221 的圆周上配置多个真空镀膜源 212A~212F，在多个真空镀膜源 212A~212F 的配置数（个数）为 n 时，最好从假设圆 221 的中心开始按 $360^\circ/n$ 的角度来配置各真空镀膜源 212A~212F。例如，在把真空镀膜源 212 配置 6 个的情况下，最好从假设圆 212 的中心开始按 60° 的角度来配置。

如果这样配置，那么对于基板 203 的各部分来说，由于可以顺序重叠那样来成膜多个真空镀膜材料，所以在膜的厚度方向上，可以容易地成膜组成比规则地不同的薄膜层。

⑤ 成膜组成

下面，详细说明按照上述同时真空镀膜方法成膜的有机发光层的组成均匀性。作为一例，作为主材料使用 Alq，作为掺杂物材料使用 Cs，一边按 5rpm 旋转图 6 所示的基板 203，一边按以下条件同时真空镀膜厚度约 1000\AA （设定值）的薄膜层（电子注入层）。

再有，其中，Cs 通常不是用于发光的掺杂物，而是为了提高 Alq 的电子传导性进行添加。但是，以下的实施例是作为实施均匀成膜的一例而例示的实施例，Cs 本身没有发光功能，但即使改变使其发光的掺杂物，仍是适合的例子。

Alq 的真空镀膜速度： $0.1\sim0.3\text{nm/s}$

Cs 的真空镀膜速度： $0.1\sim0.3\text{nm/s}$

Alq/Cs 的膜厚： 1000\AA （设定值）

接着，使用触针式膜厚计测定图 6 所示的玻璃基板 203 上的测定点（4A~4M）的得到的薄膜层的膜厚，同时使用 X 线光电分光装置（XPS）来测定 Cs/Al（Alq 中的 Al）组成比（原子比）。再有，图 6 所示的玻璃基板 203 上的测定点（4A~4M）把基板 203 的表面预先分成 16 等份，设定为一边的长度 P 为 50mm 的正方形区域，是这些区域的任意角部（13 处）的点。表 1 表示得到的结果。

表 1

| 测定点 | 膜厚 (Å) | Cs/Al |
|-----|--------|-------|
| 4A | 1053 | 1.0 |
| 4B | 1035 | 1.0 |
| 4C | 1047 | 1.0 |
| 4D | 1088 | 1.1 |
| 4E | 1091 | 1.0 |
| 4F | 1093 | 1.1 |
| 4G | 1082 | 1.1 |
| 4H | 1075 | 1.0 |
| 4I | 1082 | 1.1 |
| 4J | 1065 | 1.1 |
| 4K | 1010 | 1.0 |
| 4L | 1008 | 1.0 |
| 4M | 1025 | 1.0 |

另一方面，除了使 203 不旋转外，在与上述同时真空镀敷方法相同的真空镀敷条件中，形成厚度约 1000Å（设定值）的薄膜层。测定得到的薄膜层的测定点（4A~4M）中的膜厚和 Cs/Al 的组成比（原子比），表 2 表示其结果。

表 2

| 测定点 | 膜厚 (Å) | Cs/Al |
|-----|--------|-------|
| 4A | 895 | 0.6 |
| 4B | 941 | 1.1 |
| 4C | 884 | 1.1 |
| 4D | 911 | 0.7 |
| 4E | 922 | 1.1 |
| 4F | 1022 | 0.8 |
| 4G | 919 | 1.2 |
| 4H | 1015 | 1.3 |
| 4I | 1067 | 0.7 |
| 4J | 908 | 1.2 |
| 4K | 895 | 0.5 |
| 4L | 920 | 1.0 |
| 4M | 950 | 1.1 |

由这些结果可知, 按照上述同时真空镀敷方法, 在基板 203 上的测定点 (4A~4M) 中, 最小膜厚为 1008Å (100.8nm), 最大膜厚为 1093 Å (109.3nm)。就是说, 确认可得到膜厚差仅有 85Å 的非常均匀的厚度, 并且, Cs/Al 的组成比 (原子比) 为 1.0~1.10 范围内那样的非常均匀的组成比的薄膜层。

另一方面, 在采用与上述同时真空镀敷方法不同的制造方法的情况下, 在基板 203 上的测定点 (4A~4M) 中, 膜厚偏差在 884~1067 Å 的范围内, 有关 Cs/Al 的组成比也在 0.6~1.3 的范围内。

实施例

[实施例 1]

(1) 有机 EL 元件的制造准备

在制造实施例 1 的有机 EL 元件时, 首先, 在厚度 1.1mm、长 25mm、宽 75mm 的透明玻璃基板上, 形成作为阳极层的 ITO 构成的

厚度 75nm 的透明电极膜。以下，把该玻璃基板和阳极层一起作为基板。接着，用异丙醇超声波清洗该基板，而且，在 N_2 气氛中干燥后，用 UV（紫外线）和臭氧清洗 10 分钟。

（2）无机薄膜层的形成

接着，把形成阳极层的基板配置在高频溅射装置和真空镀敷装置所共用的真空槽内，同时把构成无机薄膜层的氧化锡和氧化钨构成的靶（组成比 10:1）安装在真空槽内。接着，在使真空槽内减压至真空度为 1×10^{-5} Torr 后，按输出 100W、基板温度 200℃ 的条件进行溅射，形成膜厚 10nm 的无机薄膜层。

（3）有机发光层等的形成

接着，切换成真空镀敷装置，如图 5 所示，在真空镀敷装置的真空槽的基板托架上安装，同时把作为有机发光材料的式（6）表示的化合物（以下简记为 DPVTP）填充在真空镀敷源 212B 中，同样把作为有机发光材料的式（24）表示的化合物（以下简记为 DPAVB_i）填充在真空镀敷源 212C 中，把构成电子注入层的有机化合物（Alq）填充在真空镀敷源 212D 中，把构成阴极层的一部分的金属（Al）填充在真空镀敷源 212E 中，把构成阴极层的一部分的金属（Li）填充在真空镀敷源 212F 中。

接着，减压真空槽直至达到 1×10^{-6} Torr 以下的真空度后，在基板的阳极层和无机薄膜层上顺序地层积有机发光层、电子注入层和阴极层，得到有机 EL 元件。再有，此时，从有机发光层的形成至阴极层的形成期间，不破坏真空状态，并为同一真空条件。

再有，更具体地说，利用真空镀敷源 212B 和真空镀敷源 212C 按以下所示条件使 DPVTP 和 DPAVB_i 同时蒸发，在无机薄膜层上形成有机发光层。

DPVTP 的真空镀敷速度： 0.5nm/s

DPAVB_i 的真空镀敷速度： 0.1nm/s

DPVTP/DPAVB_i 的膜厚： 40nm

而且，采用同时真空镀敷 DPVTP 和 DPAVB_i 的第五实施例所示

的方法。即，将使用的真空镀膜源 212B 和 212C 根据基板的旋转轴线分别设置在与水平方向偏离 30mm 的位置上，在该状态下进行加热，利用各真空镀膜源使 DPVTP 和 DPAVBi 同时蒸发，并且使电机旋转骚动，一边使基板沿旋转轴线按 5rpm 自转，一边成膜有机发光层。

接着，利用真空镀膜源 212D 按以下条件来蒸发 Alq，在有机发光层上形成电子注入层。

Alq 的真空镀膜速度：0.2nm/s

Alq 的膜厚：5nm

最后，利用真空镀膜源 212E 和真空镀膜源 212F 来蒸发 Li，在电子注入层上形成阴极层，制成有机 EL 元件。

Al 的真空镀膜速度：1nm/s

Li 的真空镀膜速度：0.01nm/s

Al/Li 的膜厚：200nm

(4) 有机 EL 元件的评价

把得到的有机 EL 元件的阴极层作为负 (-) 电极，把阳极层作为正 (+) 电极，在两电极之间施加 8V 的直流电压。此时的电流密度为 1.5mA/cm²，发光亮度为 127nit (cd/m²)。此外，确认发光色为蓝色。而且，作为耐久性评价，在用 10mA/cm² 固定电流驱动时，即使经过 1000 小时以上，也未发现产生漏电流。

表 3

| | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 阳极层材料 | ITO | ITO | ITO | ITO |
| Ip (eV) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 膜厚 (nm) | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 无机薄膜层材料 | 氧化 Sn/ 氧化 Ru | SiO _x / 氧化 Ru | GeO _x / 氧化 Mo | SiO _x /氧化 Ru (10/1.5) |
| Ip (eV) | 5.53 | 5.53 | 5.47 | 5.54 |
| 膜厚 (nm) | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 发光层材料 | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i |
| 膜厚 (nm) | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 电子注入层材料 | Alq | Alq | | Alq |
| 膜厚 (nm) | 5 | 5 | | 5 |
| 阴极层材料 | AL/Li | AL/Li | AL/Li | AL/Li |
| 膜厚 (nm) | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 电流密度 (mA/cm ²) | 1.5 | 1.7 | 1.3 | 1.0 |
| 发光亮度 (cd/m ²) | 127 | 137 | 114 | 130 |
| 耐久性 | 1000 小时以上 | 1000 小时以 上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 |
| 透光率(%) | 83 | 83 | 82 | 83 |

表 4

| | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 阳极层材料 | ITO | ITO | ITO |
| Ip (eV) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 膜厚 (nm) | 75 | 75 | 75 |
| 无机薄膜层材料 | | 氧化 Sn | 氧化 Ru |
| Ip (eV) | | 4.8 | 5.4 |
| 膜厚 (nm) | | 10 | 10 |
| 发光层材料 | DPVTP/ DPAVBi | DPVTP/ DPAVBi | DPVTP/ DPAVBi |
| 膜厚 (nm) | 40 | 40 | 40 |
| 电子注入层材料 | Alq | Alq | Alq |
| 膜厚 (nm) | 5 | 5 | 5 |
| 阴极层材料 | AL/Li | AL/Li | AL/Li |
| 膜厚 (nm) | 200 | 200 | 200 |
| 电流密度 (mA/cm ²) | 2.2 | 0.9 | 0.6 |
| 发光亮度 (cd/m ²) | 127 | 68 | 20 |
| 耐久性 | 低于 1000 小时 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 |
| 透光率(%) | 87 | 80 | 53 |

[实施例 2~4]

在实施例 2~4 中, 如表 3 所示, 除改变无机化合物的种类、添加比率之外, 与实施例 1 同样地制造有机 EL 元件, 评价发光亮度等。

再有, 如表 3 所示, 在各实施例中无机薄膜层的离子化势能为 5.4eV 以上的值。把这作为形成于无机薄膜层的中间能级来考察。因此, 确认作为有机发光材料的 DPVTP 的 5.9eV 的离子化能量比无机薄膜层的中间能级(能量值)大。

[比较例 1]

比较例 1 的有机 EL 元件的结构除了未形成无机薄膜层以外与实施例 1 同样地制造。而且，对得到的有机 EL 元件施加与实施例 1 相同的 10V 直流电压。其结果，可观察到蓝色的发光，但此时的电流密度为 $2.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 $127\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。此外，与实施例 1 同样，在用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 固定电流驱动时，在 1000 小时以前，发生漏电流，有机 EL 元件的发光停止。

[比较例 2]

比较例 2 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件的结构相同，但不同点在于，在无机薄膜层中仅使用氧化锡。而且，在得到的有机 EL 元件中，与实施例 1 相同，施加 10V 的直流电压。再有，该驱动电压与实施例 1~4 相比高 2V。

其结果，可观察到蓝色的发光，但此时的电流密度为 $0.9\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 $68\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。但是，与实施例 1 同样，在用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 固定电流驱动时，在 1000 小时后，也不发生漏电流。

[比较例 3]

比较例 3 的有机 EL 元件的结构与实施例 1 的有机 EL 元件的结构相同，但不同点在于，在无机薄膜层中仅使用氮化铝。而且，在得到的有机 EL 元件中，与实施例 1 相同，施加 10V 的直流电压。再有，该驱动电压与实施例 1~4 相比高 2V。

其结果，可观察到蓝色的发光，但此时的电流密度为 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 $20\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。但是，与实施例 1 同样，在用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 固定电流驱动时，在 1000 小时后，也不发生漏电流。

[实施例 5~10]

在实施例 5~10 中，如表 5 所示，除了改变阳极层和无机薄膜层的结构材料以外，与实施例 1 同样，制作有机 EL 元件，评价发光亮度等。

但是，在实施例 9 中，除了氩气和氧气外，还添加氮气作为等离子体化使用。

此外，在实施例 10 中，把氩气和氮气的混合气体进行等离子体化后使用。表 5 表示得到的结果。此外，IZO 指非结晶性的氧化锌铟。

表 5

| | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 | 实施例 10 |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 阳极层材料 | IZO | IZO | IZO | IZO | IZO | IZO |
| Ip (eV) | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 | 5.2 |
| 膜厚 (nm) | 80 | 85 | 90 | 80 | 85 | 85 |
| 无机薄膜层材料 | 氧化 Zn、 氧化 Pd | 硫化锌、 氧化 Pd | 氧化 Al、 氧化 Re | 氧化 Mg、 氧化 Ru | 氮氧化 Si、 氧化 Pd | 氮化 Al、 氧化 Pd |
| Ip (eV) | 5.6 | 5.6 | 5.5 | 5.5 | 5.6 | 5.6 |
| 膜厚 (nm) | 80 | 85 | 90 | 80 | 85 | 85 |
| 发光层材料 | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i |
| 膜厚 (nm) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 电子注入层材料 | Alq | Alq | Alq | Alq | Alq | Alq |
| 膜厚 (nm) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 阴极层材料 | AL/Li | AL/Li | AL/Li | AL/Li | AL/Li | AL/Li |
| 膜厚 (nm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 电流密度 (mA/cm ²) | 1.6 | 1.4 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.8 |
| 发光亮度 (cd/m ²) | 156 | 145 | 133 | 122 | 144 | 115 |
| 耐久性 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 |
| 透光率 (%) | 88 | 85 | 86 | 85 | 88 | 88 |

[实施例 11]

(1) 有机 EL 元件的制造准备

(靶的制成)

把氧化铟和氧化铱的粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下）装入湿式球磨机内进行 72 小时的混合粉碎，以便 $\text{Ir}/(\text{In}+\text{Ir})$ 的摩尔比达到 0.02。接着，使得到的粉碎物形成粒后，按直径 4 英寸、高度 5mm 的尺寸冲压成形。在将其装入烧制炉中后，在 1400°C 温度下加热烧制 36 小时，形成阳极层使用的靶 1。此外，同样地预先形成氧化锡和氧化钨构成的靶（原子比 10:1）的无机薄膜层使用的靶 2。

（2）阳极层的形成

在高频溅射装置和真空镀膜装置的共用真空槽内配置厚度 1.1mm、长 25mm、宽 75mm 的透明玻璃基板和得到的靶 1，开动高频溅射装置，把厚度 75nm 的透明电极膜作为阳极层来形成。再有，在真空度减压至 $3\times 10^{-1}\text{Pa}$ 的状态下，封入氩气中混入氧气的混合气体，在该气氛中，按基板温度 25°C 、投入功率 100W、成膜时间 14 分钟的条件进行溅射。

以下，把该玻璃基板和阳极层合在一起作为基板。接着，用异丙醇超声波清洗该基板，而且，在 N_2 （氮气）气氛中进行干燥后，使用 UV（紫外线）和臭氧清洗 10 分钟。在该状态下，在使用 AC-1（理研计器社制）测定基板的阳极层的电离电位的值时，为 5.54eV 。此外，在测定形成阳极层的基板的透光率（波长 550nm）时，为 80%。

（3）无机薄膜层的形成

把形成阳极层的基板配置在高频溅射装置和真空镀膜装置所共用的真空槽内，同时把氧化锡和氧化钨构成的靶 2 安装在真空槽内。接着，在使真空槽内减压至真空度为 $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ 的状态下，按输出 100W、基板温度 200°C 的条件进行溅射，形成膜厚 10nm 的无机薄膜层。

（4）有机发光层等的形成

接着，切换成真空镀膜装置，如图 4 所示，在真空镀膜装置的真空槽的基板托架上进行安装，同时把构成有机发光层的一部分的芳香族化合物（DPVTP）填充在真空镀膜源 212B 中，同样把构成有机发光层的一部分的芳香族化合物（DPAVBi）填充在真空镀膜源 212C

中，把构成电子注入层的有机化合物（Alq）填充在真空镀敷源 212D 中，把构成阴极层的一部分的金属（Al）填充在真空镀敷源 212E 中，把构成阴极层的一部分的金属（Li）填充在真空镀敷源 212F 中。

接着，减压真空槽直至达到 1×10^{-6} Torr 以下的真空度后，在基板的阳极层和无机薄膜层上顺序地层积有机发光层、电子注入层和阴极层，得到有机 EL 元件。

再有，此时，从有机发光层的形成至阴极层的形成的期间都不破坏真空状态，处于同一真空条件。更具体地说，利用真空镀敷源 212B 和真空镀敷源 212C 按以下所示条件使 DPVTP 和 DPAVB_i 同时蒸发，在无机薄膜层上形成有机发光层。

DPVTP 的真空镀敷速度： 0.5nm/s

DPAVB_i 的真空镀敷速度： 0.1nm/s

DPVTP/DPAVB_i 的膜厚： 40nm

就是说，采用同时真空镀敷的第四实施例所示的方法。即，将使用的真空镀敷源 212B 和 212C 从基板的旋转轴线分别设置在与水平方向偏离 30mm 的位置上，在该状态下进行加热，利用各真空镀敷源使 DPVTP 和 DPAVB_i 同时蒸发，并且使电机旋转骚动，一边使基板沿旋转轴线按 5rpm 自转，一边成膜有机发光层。

接着，利用真空镀敷源 212D 按以下条件来蒸发 Alq，在有机发光层上形成电子注入层。

Alq 的真空镀敷速度： 0.2nm/s

Alq 的膜厚： 5nm

最后，利用真空镀敷源 212E 和真空镀敷源 212F 来蒸发 Li，在电子注入层上形成阴极层，制成有机 EL 元件。

Al 的真空镀敷速度： 1nm/s

Li 的真空镀敷速度： 0.01nm/s

Al/Li 的膜厚： 200nm

（5）有机 EL 元件的评价

把得到的有机 EL 元件的阴极层作为负（-）电极，把阳极层作为

正(+)电极,在两电极之间施加 8V 的直流电压。此时的电流密度为 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$,发光亮度为 $89\text{nit}(\text{cd}/\text{m}^2)$ 。此外,确认发光色为蓝色。而且,作为耐久性评价,在用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 固定电流驱动时,即使经过 1000 小时以上,也未发现产生漏电流。表 6 表示获得的结果。

[实施例 12]

代替实施例 11 中的靶 1,除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化钼构成的,铟的摩尔比($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.6,锡的摩尔比($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.3,锌的摩尔比($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.1,并且,金属整体的钼的摩尔比($\text{Mo}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Mo})$)为 0.02 的靶 3 以外,与实施例 11 同样,制成有机 EL 元件。再有,阳极层的电离电位的值为 5.46eV 。

接着,与实施例 11 一样,在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时,电流密度的值为 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$,发光亮度为 108nit 。此外,确认发光颜色为蓝色。

[实施例 13]

代替实施例 11 中的靶 1,除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化钯构成的,铟的摩尔比($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.6,锡的摩尔比($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.3,锌的摩尔比($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.1,并且,金属整体的钯的摩尔比($\text{Pd}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Pd})$)为 0.02 的靶 4 以外,与实施例 11 同样,制成有机 EL 元件。再有,阳极层的电离电位的值为 5.60eV 。

接着,与实施例 11 一样,在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时,电流密度的值为 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$,发光亮度为 108nit 。此外,确认发光颜色为蓝色。

[实施例 14]

代替实施例 11 中的靶 1,除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化铼构成的,铟的摩尔比($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.6,锡的摩尔比($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.3,锌的摩尔比($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$)为 0.1,并且,金属整体的铼的摩尔比($\text{Re}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Re})$)为 0.02 的靶 5

以外，与实施例 11 同样，制成有机 EL 元件。再有，阳极层的电离电位的值为 5.52eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 1.2mA/cm²，发光亮度为 94nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

表 6

| | 实施例 11 | 实施例 12 | 实施例 13 | 实施例 14 |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 阳极层材料 | 氧化 In/ 氧化 Ir | 氧化 In/ 氧化 Sn/ 氧化 Zn/ 氧化 Mo | 氧化 In/ 氧化 Sn/ 氧化 Zn/ 氧化 Pd | 氧化 In/ 氧化 Sn/ 氧化 Zn/ 氧化 Re |
| Ip (eV) | 5.54 | 5.46 | 5.60 | 5.52 |
| 膜厚 (nm) | 75 | 75 | 75 | 75 |
| 发光层材料 | DPVTP/ DPAVBi | DPVTP/ DPAVBi | DPVTP/ DPAVBi | DPVTP/ DPAVBi |
| 膜厚 (nm) | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 电子注入层材料 | Alq | Alq | Alq | Alq |
| 膜厚 (nm) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 阴极层材料 | AL/Li | AL/Li | AL/Li | AL/Li |
| 膜厚 (nm) | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 电流密度 (mA/cm ²) | 1.2 | 1.1 | 1.4 | 1.2 |
| 发光亮度 (cd/m ²) | 97 | 89 | 108 | 94 |
| 耐久性 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 |
| 透光率(%) | 80 | 79 | 77 | 81 |

[实施例 15~20]

代替实施例 11 的靶 1，除了使用表 7 所示的靶，作为发光层材料，

使用按式(8)表示的化合物(以下简记为 DPVDPAN), 作为添加在发光层中的掺杂物, 使用按式(23)表示的化合物(以下简记为 PAVB)以外, 与实施例 11 同样地制成有机 EL 元件, 进行评价。表 7 表示其结果。

从结果可知, 阳极层的电离电位与功函数一致, 但无论哪个实施例, 都为 5.4eV 以上的值。

此外, 这些阳极层除了实施例 20 的 In、Sn 系的氧化物之外, 通过 X 线衍射来确认非晶质的物质。

此外, 使用表面粗糙计来测定阳极层的表面粗糙度, 其均方值在 10nm 以下, 可确认非常平滑。

但是, 实施例 20 的阳极层是结晶质和非结晶质的混合物, 表面粗糙度为 35nm, 低电压下虽可以注入电流, 但会发生一部分短路。

表 7

| | 实施例 15 | 实施例 16 | 实施例 17 | 实施例 18 | 实施例 19 | 实施例 20 |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 阳极层材料 | 氧化 In、 氧化 Zn、 氧化 Pd | 氧化 In、 氧化 Zn、 氧化 Ir | 氧化 In、 氧化 Zn、 氧化 Re | 氧化 In、 氧化 Zn、 氧化 V | 氧化 In、 氧化 Zn、 氧化 Mo | 氧化 In、 氧化 Sn、 氧化 Mo |
| B/(A+B+C) | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.1 |
| C/(A+B+C) | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| Ip (eV) | 5.6 | 5.52 | 5.51 | 5.46 | 5.43 | 5.41 |
| 膜厚 (nm) | 80 | 85 | 90 | 80 | 85 | 85 |
| 无机薄膜层 材料 | 氧化 Zn、 氧化 Pd | 硫化锌、 氧化 Pd | 氧化 Al、 氧化 Re | 氧化 Mg、 氧化 Ru | 氮氧化 Si、 氧化 Pd | 氮化 Al、 氧化 Pd |
| Ip (eV) | 5.6 | 5.6 | 5.5 | 5.5 | 5.6 | 5.6 |
| 膜厚 (nm) | 80 | 85 | 90 | 80 | 85 | 85 |
| 发光层材料 | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i | DPVTP/ DPAVB _i |
| 膜厚 (nm) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 电子注入层 材料 | Alq/Cs | Alq/Cs | Alq/Cs | Alq/Cs | Alq/Cs | Alq/Cs |
| 膜厚 (nm) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 阴极层材料 | AL | AL | AL | AL | AL | AL |
| 膜厚 (nm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 电流密度 (mA/cm ²) | 1.4 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.8 | 2.8 |
| 发光亮度 (cd/m ²) | 156 | 135 | 143 | 142 | 144 | 140 |
| 耐久性 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 | 1000 小时以上 |
| 透光率(%) | 82 | 75 | 76 | 85 | 85 | 78 |

*表中,A 表示第一行所述的阳极层材料(氧化 In)的摩尔数, B 表

示第二行所述的阳极层材料(氧化 Zn)的摩尔数, C 表示第三行所述的阳极层材料(氧化 Pd)的摩尔数。

[实施例 21]

代替实施例 11 中的靶 1, 除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化钌构成的, 铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6, 锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.3, 锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1, 并且, 金属整体的钌的摩尔比 ($\text{Ru}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Ru})$) 为 0.02 的靶 6 以外, 与实施例 11 同样, 制成有机 EL 元件。再有, 阳极层的电离电位的值为 5.52eV。

接着, 与实施例 11 一样, 在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时, 电流密度的值为 $1.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光亮度为 195nit。此外, 确认发光颜色为蓝色。

[实施例 22]

代替实施例 11 中的靶 1, 除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化钒构成的, 铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6, 锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.3, 锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1, 并且, 金属整体的钒的摩尔比 ($\text{V}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{V})$) 为 0.02 的靶 7 以外, 与实施例 11 同样, 制成有机 EL 元件。再有, 阳极层的电离电位的值为 5.45eV。

接着, 与实施例 11 一样, 在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时, 电流密度的值为 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光亮度为 84nit。此外, 确认发光颜色为蓝色。

[实施例 23]

代替实施例 11 中的靶 1, 除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化铱构成的, 铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6, 锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.3, 锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1, 并且, 金属整体的铱的摩尔比 ($\text{Ir}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Ir})$) 为 0.02 的靶 8 以外, 与实施例 11 同样, 制成有机 EL 元件。再有, 阳极层的电离电位的值为 5.49eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 $1.2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 93nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

[实施例 24]

代替实施例 11 中的靶 1，除了使用由氧化铟、氧化锌和碳构成的，铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$) 为 0.78，锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn})$) 为 0.12，并且，整体的碳比 ($\text{C}/(\text{In}+\text{Zn}+\text{C})$) 为 0.1 的靶 10 以外，与实施例 11 同样，制成有机 EL 元件。再有，阳极层的电离电位的值为 5.31eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 $1.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 120nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

[实施例 25]

代替实施例 11 中的靶 1，除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和氧化硅构成的，铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6，锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.2，锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1，并且，整体的硅比 ($\text{Si}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{Si})$) 为 0.1 的靶 11 以外，与实施例 11 同样，制成有机 EL 元件。再有，阳极层的电离电位的值为 5.26eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 $1.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 90nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

[实施例 26]

代替实施例 11 中的靶 1，除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌和碳构成的，铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6，锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.3，锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1，并且，整体的碳比 ($\text{C}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn}+\text{C})$) 为 0.2 的靶 12 以外，与实施例 11 同样，制成有机 EL 元件。再有，阳极层的电离电位的值为 5.30eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 $2.4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 190nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

[比较例 4]

代替实施例 11 中的靶 1，除了使用由氧化铟、氧化锡、氧化锌构成的，铟的摩尔比 ($\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.6，锡的摩尔比 ($\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.3，锌的摩尔比 ($\text{Zn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{Zn})$) 为 0.1 的靶 9 以外，与实施例 11 同样，制成有机 EL 元件。再有，阳极层的电离电位的值为 5.23eV。

接着，与实施例 11 一样，在获得的有机 EL 元件的电极之间施加 8V 的直流电压时，电流密度的值为 $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，发光亮度为 49nit。此外，确认发光颜色为蓝色。

产业上的应用领域

如以上详细说明的那样，按照本发明，即使在有机 EL 元件中设有无机薄膜层的情况下，例如，通过把特定的无机化合物多个组合来构成无机薄膜层，不利用隧道效应，在无机薄膜层中形成中间能级，可以注入电荷。就是说，按照本发明，可以提供耐久性良好，驱动电压低，并且发光亮度高的有机 EL 元件以及高效率地得到这样的有机 EL 元件的有机 EL 元件的制造方法。

说明书附图

图1

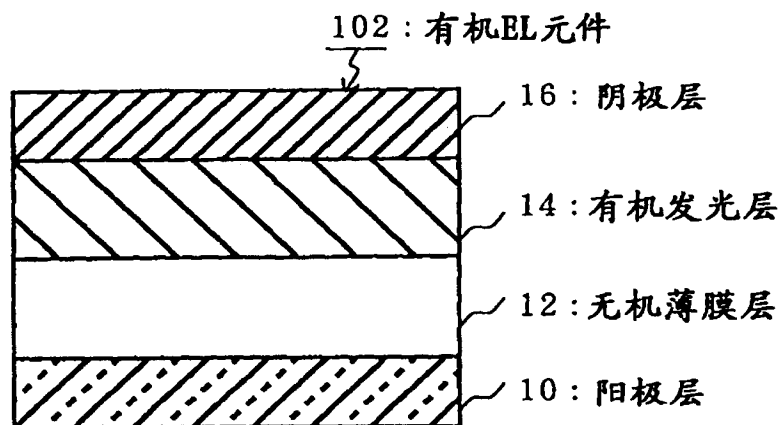


图2

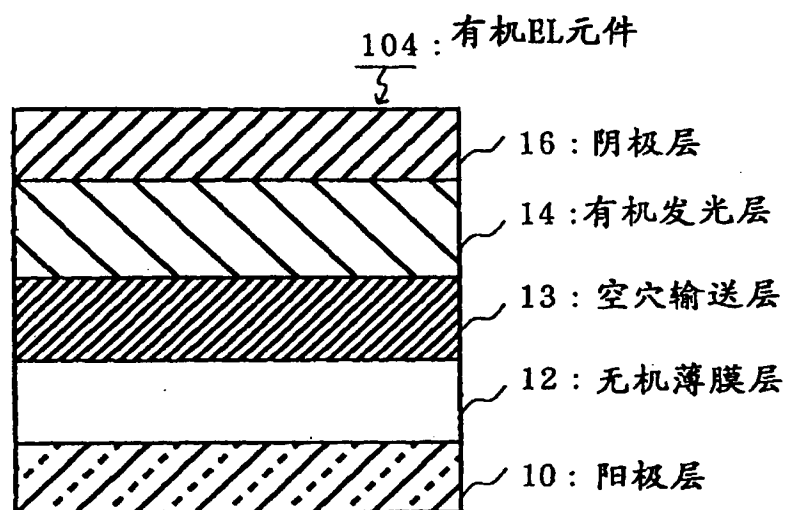


图 3

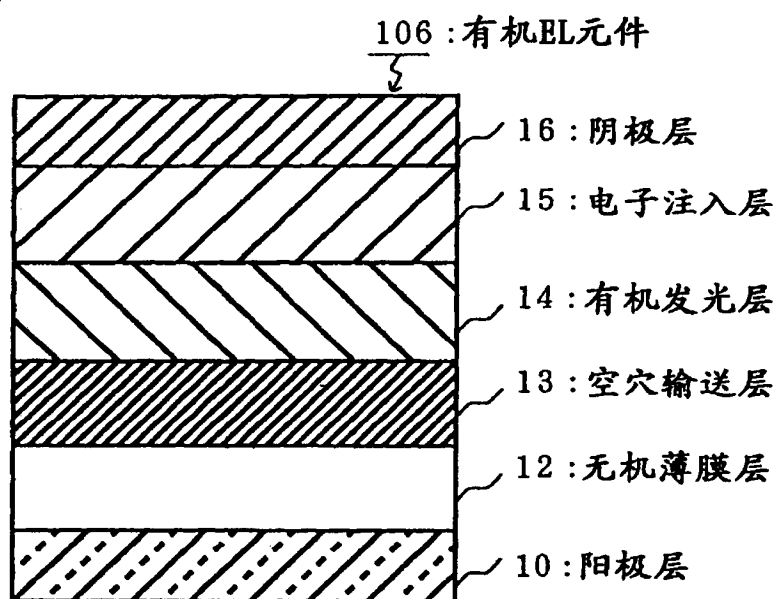


图 4

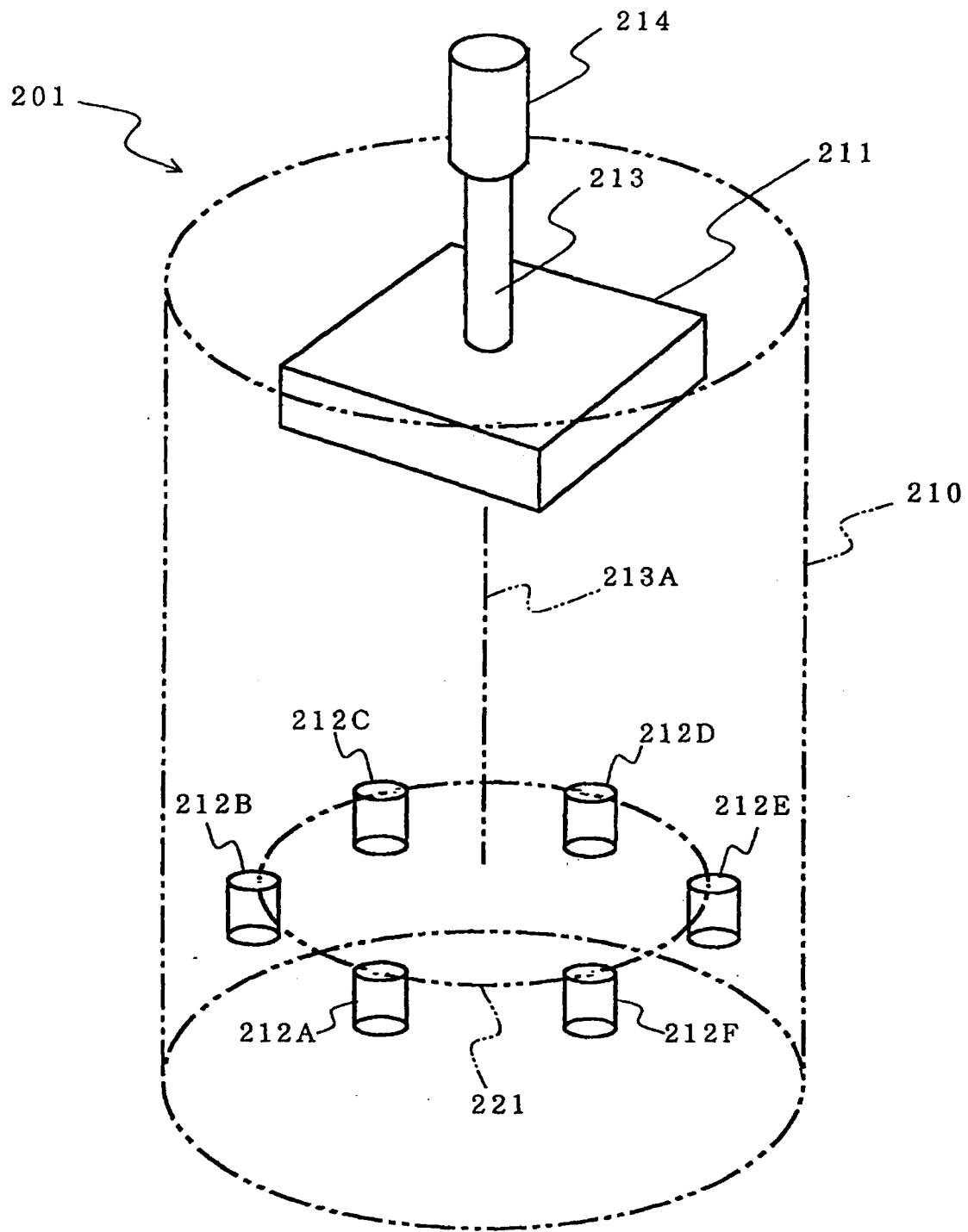


图 5

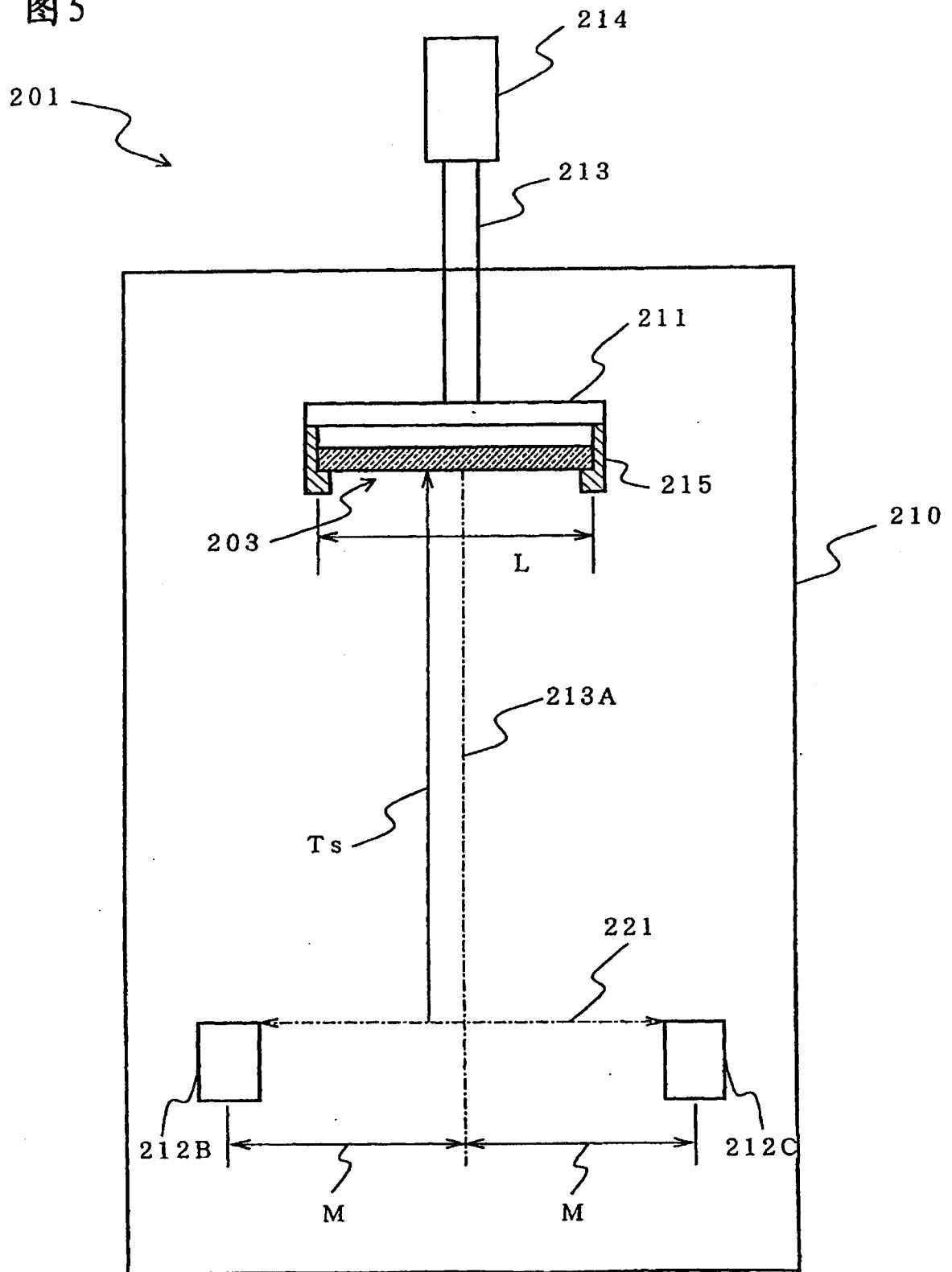


图 6

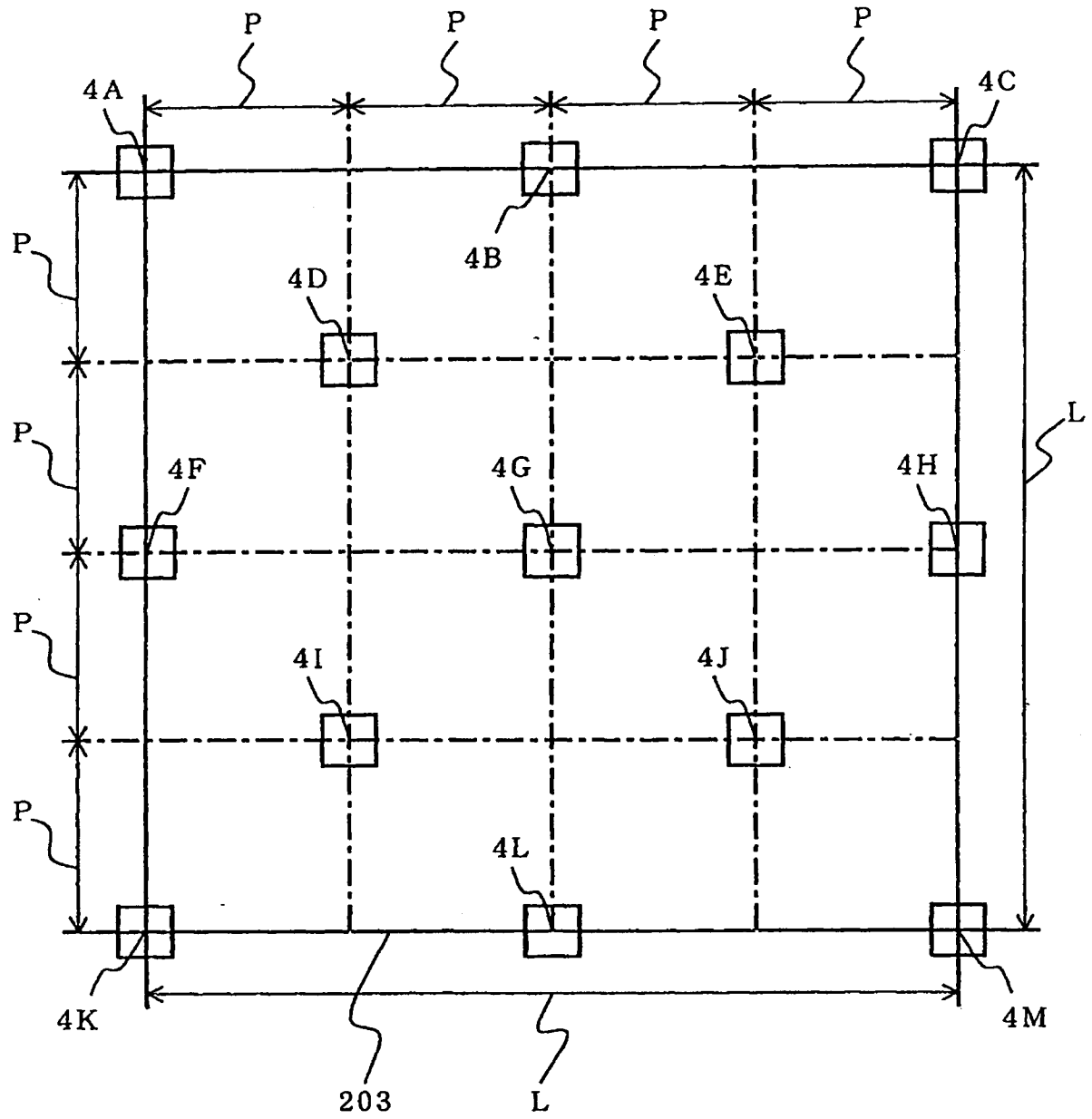


图 7

